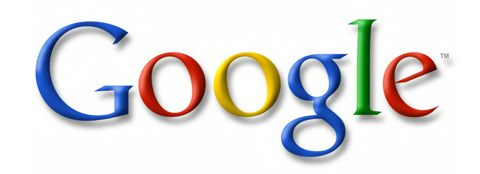
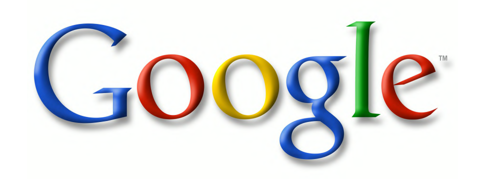






CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE.

Paris. — Imprimerie de MALLET-BACHELIER, rue du

CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE,

PAR

MARCELLIN BERTHELOT,

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

TOME PREMIER.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1860



119

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME PREMIER.

PRÉFACE.

Dans cet ouvrage je me propose de montrer comment les matières organiques peuvent être formées par synthèse, c'est-à-dire à l'aide des corps simples qui les constituent, et par le seul jeu des forces chimiques.

J'ai poursuivi pendant dix années mes expériences dans cette direction, et je crois maintenant nécessaire d'exposer l'ensemble des résultats auxquels je suis parvenu, afin d'en faire comprendre la liaison et la pensée générale. Le développement de cette pensée m'a conduit à passer en revue dans ce livre les parties principales de la chimie organique.

Je m'attacherai surtout à décrire les expériences de synthèse, pour en établir l'enchaînement régulier et pour mettre en lumière les questions nouvelles qui se présentent dans la voie où je suis entré. Quant aux considérations plus spécialement analytiques, sans les exclure entièrement, je me bornerai à les énoncer dans la mesure qui sera nécessaire pour la pleine démonstration des résultats inverses que je veux établir.

Cependant j'ai cru devoir exposer d'une manière plus étendue, et avec les développements que comporte une monographie proprement dite, la théorie des corps gras neutres et des principes sucrés. Un grand nombre d'expériences et d'idées relatives à ce sujet sont publiées ici pour la première fois. Elles se rattachent d'ailleurs de la façon la plus directe à la pensée qui domine tout l'ouvrage.

La dernière partie du livre est consacrée à la description des méthodes générales. J'y traite avec de longs détails deux questions fondamentales en chimie organique, à savoir celle des fermentations et celle de l'isomérie.

Enfin, avant d'aborder l'étude systématique des faits, j'ai cru utile de donner une Introduction historique, destinée à éclairer la pensée dominante du livre et à montrer comment elle s'appuie sur la série des découvertes antérieures. Il est important de remarquer, pour éviter tout malentendu, que j'ai subordonné l'exposé historique au point de vue spécial auquel je me suis placé. En écrivant cette partie de mon livre, j'ai mis tous mes efforts à présenter avec impartialité la filiation abstraite des découvertes, et j'ai cité avec un soin minutieux les Mémoires sur lesquels je m'appuie. Si dans une exposition aussi longue et aussi difficile quelques erreurs relatives aux faits ou aux personnes se sont glissées à mon insu, je prie le lecteur de les excuser avec indulgence et de vouloir bien m'aider par ses avis à les rectifier.

En terminant, je ferai remarquer que dans le cours

de cet ouvrage je signale sans réserve toutes les méthodes générales auxquelles je suis parvenu, et jusqu'à mes prévisions particulières sur la reconstitution artificielle d'une multitude de principes naturels que l'art ne sait pas encore reproduire. Ces prévisions sont du même ordre que celles qui m'ont conduit à former par synthèse un grand nombre de matières organiques. J'espère que parmi ces conjectures plusieurs se prêteront à une réalisation prochaine. Heureux si, dans le développement de la science, quelques-uns des résultats signalés ici sont estimés un jour comme l'origine des découvertes de nos successeurs!

MARCELLIN BERTHELOT.

Juin 1859. — Août 1860.

INTRODUCTION.

SECTION PREMIÈRE.

ANALYSE ET SYNTHÈSE.

§ 1.

« La chimie, en soumettant à des expériences les différents » corps de la nature, a pour objet de les décomposer et de se » mettre en état d'examiner séparément les différentes sub- » stances qui entrent dans leur combinaison... La chimie mar- » che donc vers son but et vers sa perfection en divisant, sub- » divisant et resubdivisant encore... (1). » En fondant ainsi la chimie sur l'étude des décompositions successives que les corps peuvent éprouver, et en prenant pour base de la science le terme extrême de ces décompositions, c'est-à-dire les corps simples, Lavoisier fut conduit, il y a trois quarts de siècle, à définir la chimie *la science de l'analyse*.

Cette définition est incomplète ; elle laisse de côté la moitié du problème. En effet, lorsque nous avons pénétré l'essence des corps pondérables par la voie des décompositions successives, nous sommes conduits à recomposer ce que nous avons séparé, à refaire les corps que nous venons de détruire : c'est cette puissance de formation synthétique qui assigne à la chimie son caractère véritable, c'est elle qui la distingue des autres sciences naturelles, fondées sur une pure anatomie, et qui lui assure un plus haut degré de certitude. On voit par là que s'il est vrai de dire que l'analyse donne à la chimie son point de départ, cependant ce n'est pas l'analyse qui en marque le but et la destination : la chimie est aussi *la science de la synthèse*.

(1) LAVOISIER, *Traité de Chimie*, t. I, p. 193 et 194, 2e édition ; 1793.

Analyse et synthèse, telles sont en définitive les deux faces opposées de la conception chimique de la nature.

C'est ce que nous allons développer par des exemples empruntés à l'étude de quelques substances naturelles; nous tâcherons de montrer suivant quels degrés on procède à cette étude, sous le double point de vue de l'analyse et de la synthèse chimiques, qu'il s'agisse de matières minérales, ou, ce qui est plus délicat, de matières organiques.

§ 2.

Plaçons-nous d'abord au point de vue analytique, et commençons par soumettre à nos expériences une matière minérale, le granit par exemple. On reconnaît à première vue que le granit est formé par l'assemblage de trois substances distinctes et juxtaposées, savoir : une matière cristalline, blanche et opaque, désignée sous le nom de feldspath; des paillettes brillantes et feuilletées, formées par le mica; enfin de grosses aiguilles hexagonales, dures et transparentes, c'est le quartz ou cristal de roche. Ces trois substances peuvent être séparées les unes des autres à l'aide de procédés mécaniques, qui détruisent l'assemblage sans faire subir aucune altération chimique aux corps qui le constituent. En procédant ainsi, on obtient chacur de ces derniers avec des propriétés constantes et définies. I genre de séparation mis en œuvre constitue l'analyse imm diate : les produits auxquels elle donne naissance sont tels, leur simple mélange représente la matière minérale primit C'est le premier degré dans l'ordre des études analytiques.

Si l'on veut pousser plus avant, aussitôt se présente un veau problème, d'un genre tout à fait différent du premic s'agit maintenant de décomposer complétement le quar mica, le feldspath et de résoudre ces corps dans leurs élér C'est à quoi l'on parvient en soumettant chacun de ces c des actions nouvelles capables de les détruire. Le quartz sout en deux éléments, savoir, un gaz contenu dans l' sphère, l'oxygène, et une substance solide, fixe, cristal noirâtre, le silicium; de son côté, le feldspath se déc d'abord en silice, en potasse, en alumine; puis la potas nit un gaz, l'oxygène, et un métal, le potassium; l'

fournit un gaz, l'oxygène, et un autre métal, l'aluminium; la silice enfin fournit de l'oxygène et du silicium. Tel est le terme extrême de l'analyse, dans l'état présent de nos connaissances chimiques. Ce second degré est essentiellement distinct du premier. En effet, le feldspath, le quartz, le mica étaient les composants prochains et visibles du granit; au contraire, nous n'apercevons plus aucun caractère commun, aucune relation apparente, entre le quartz et l'oxygène ou le silicium qui résultent de sa décomposition, entre le feldspath et l'oxygène, le potassium ou l'aluminium, etc., si ce n'est en envisageant la suite des opérations par lesquelles l'analyse nous a conduits de proche en proche jusqu'à son degré définitif.

Appliquons les mêmes idées à l'analyse chimique des êtres organisés. Examinons un fruit, un citron par exemple. Cette matière n'est pas simple; de même que le granit, le citron est un agrégat. Ici encore l'analyse procède par phases successives. Exprimons d'abord le citron, nous obtiendrons deux matières nouvelles: l'une liquide, douée d'un goût acide et sucré, c'est le jus du fruit; l'autre solide et odorante, c'est l'enveloppe du fruit. Etudions-les séparément. En soumettant la partie liquide à l'analyse, de façon à isoler les matières qu'elle renferme, sans cependant leur faire éprouver d'altération, nous la résoudrons dans un certain nombre de matériaux primitifs ou principes immédiats, tels que l'acide citrique, auquel est due la saveur acide; le sucre de raisin et le sucre de canne, dans lesquels réside le goût sucré; une substance analogue à l'albumine, des sels, etc.; enfin de l'eau, qui tient en dissolution les matières précédentes. L'acide citrique, le sucre de raisin, le sucre de canne, etc., en un mot chacun des corps isolés par cette première analyse est doué de propriétés constantes et définies : on ne saurait le séparer en plusieurs substances nouvelles sans faire disparaître toutes ses propriétés.

L'enveloppe, soumise à une analyse semblable, se résout également en plusieurs matières distinctes, savoir : une huile volatile et essentielle, qui communique au fruit son odeur pénétrante; un principe jaune, soluble dans l'éther, et qui colore en jaune le citron; une matière ligneuse, dont la masse représente la presque totalité de l'enveloppe, etc. Chacun de ces principes possède encore des propriétés constantes et dé-

finies, correspondantes à celle de l'ensemble dont il résulte. C'est l'assemblage des matériaux que l'analyse sépare du jus du citron et de son enveloppe, c'est-à-dire l'acide citrique, le sucre de raisin, l'eau, l'essence de citron, le ligneux, etc., c'est cet assemblage, dis-je, qui constitue le fruit primitif; chacune des actions propres que le fruit exerce sur nos sens doit être attribuée, soit à quelqu'un de ces matériaux envisagés isolément, soit à leur association. En les isolant, l'analyse atteint son premier terme.

C'est alors qu'elle en vient à attaquer le second problème posé tout à l'heure pour le quartz et pour le feldspath, c'est-à-dire qu'elle entreprend de décomposer les principes immédiats eux-mêmes et de rechercher quels sont les éléments qui les constituent. L'analyse résout aisément cette seconde question : elle établit que l'essence de citron renferme deux éléments, le carbone et l'hydrogène; que les sucres et l'acide citrique en contiennent trois, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène; enfin, que la matière albumineuse est formée de quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Tels sont en définitive les éléments fondamentaux des matières organiques contenues dans le citron que nous avons examiné Dans l'étude de ce fruit, ils marquent le terme extrême de l'analyse chimique.

Étendons maintenant à tous les êtres matériels, par la pe sée et par l'expérience, les résultats particuliers que no avons déduits de l'étude du granit et de celle du citron, et n serons conduits à décomposer ces êtres en traversant deu grés successifs. Nous reconnaîtrons d'abord qu'ils sont fo par l'assemblage d'un certain nombre de principes immé Chacun de ces principes possède des caractères définis riables, qu'il ne peut perdre sans changer de nature. Tou gement dans l'un de ces principes suffit pour altérer pl moins profondément le tout dont il fait partie; récip ment, tout changement dans un être matériel répon changement dans un ou dans plusieurs de ces princi point de vue de leur nature ou de leur proportion. Br l'agrégation de ces principes, sous des apparences et proportions diverses, qui constitue les minéraux, les v et les animaux.

Dès que l'analyse est parvenue à ce premier terme, elle porte ses efforts ultérieurs sur les principes immédiats eux-mêmes, et, pénétrant toujours plus profondément, elle finit par les ramener à un certain nombre d'éléments indécomposables. Mais la première analyse respectait la nature propre des principes naturels; elle se bornait à les isoler, à les séparer les uns des autres, en modifiant seulement leur arrangement, et en dénouant aussi subtilement que possible les liens qui les tenaient assemblés. Au contraire, la seconde analyse, celle qui veut atteindre les corps simples, appelant à son secours les agents les plus violents, attaque et dénature les matériaux primitifs; elle en poursuit systématiquement la destruction complète, jusqu'à ce qu'elle ait isolé des éléments, c'est-à-dire des êtres incapables d'éprouver une décomposition nouvelle. A ces derniers s'appliquent avec vérité les paroles de Lucrèce :

> Namque eadem cœlum, mare, terras, flumina, solem
> Constituunt, eadem fruges, arbusta, animantes;
> Verum aliis, alioque modo commista moventur... (1).

Analyse immédiate, analyse élémentaire, voilà la double base sur laquelle s'appuie l'étude chimique des décompositions que peuvent éprouver les êtres naturels.

§ 3.

En nous bornant à l'analyse, nous ne saurions parvenir à une connaissance parfaite de la nature et notre esprit ne serait point entièrement satisfait. En effet, pour connaître réellement la nature des êtres, tels que le quartz, le feldspath, en un mot, les principes immédiats, il ne suffit pas de les détruire, il faut pouvoir les composer. S'il est vrai que l'analyse a été complète, si elle nous a révélé tous les éléments des choses, toutes les lois qui président à leurs transformations, la synthèse doit se déduire de cette analyse même.

« Savoir, c'est pouvoir. » C'est précisément la connaissance des lois en vertu desquelles tous les principes naturels se résolvent en corps élémentaires, par une suite régulière de dé-

(1) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ*, I, 820.

compositions, qui doit permettre, et qui permet en effet, de renverser le problème. Arrivé au terme de son œuvre analytique, le chimiste se propose de recomposer ce qu'il a détruit; il prend pour point de départ le degré extrême de ses analyses, c'est-à-dire les corps simples, et il s'efforce de les unir entre eux et de reformer par leur combinaison ces mêmes principes naturels qui constituent tous les êtres matériels. Tel est donc l'objet de la synthèse chimique. Pour en mieux montrer la nécessité, le caractère et la portée, nous allons citer un certain nombre de faits empruntés à la chimie minérale.

L'analyse du sel marin conduit à le décomposer en deux éléments, le chlore et le sodium : les propriétés de ces deux éléments ne présentent aucune analogie avec celles du sel marin. En effet, d'une part, le chlore est un gaz jaune, doué de propriétés décolorantes et d'une extrême activité chimique; d'autre part, le sodium est un métal, doué d'un aspect argentin, plus léger que l'eau, apte à décomposer ce liquide dès la température ordinaire. On voit combien ces éléments ressemblent peu au sel marin, matière solide, blanche, cristalline, dissoluble dans l'eau, etc. Au premier abord, il est difficile de concevoir comment des corps doués de propriétés aussi peu semblables à celles du sel marin en sont cependant les seuls et véritables éléments; on serait porté à croire à l'intervention de quelque autre composant que l'analyse aurait été impuissante à nous révéler. Cependant le chlore et le sodium sont bien les seuls éléments contenus dans le sel marin. La synthèse a levé toute espèce de doute à cet égard; car elle a établi que le chlore et le sodium peuvent de nouveau entrer en combinaison, perdre leurs qualités propres et reconstituer le sel marin avec ses caractères primitifs. Il est donc démontré que le composé se trouvait réellement en puissance, avec toutes ses qualités, dans les corps composants mis en évidence par l'analyse. Mais la synthèse seule a pu donner cette démonstration.

Elle n'est pas moins efficace si on l'applique à la reproduction de quelques-uns des principes du granit, c'est-à-dire de la substance minérale dont on a développé plus haut les décompositions. On parvient, en effet, à reproduire le quartz par la combinaison du silicium et de l'oxygène; on sait obtenir

ce composé avec les mêmes propriétés qu'il possède dans la nature. On réussit également à former le feldspath en combinant le potassium, l'aluminium, le silicium et l'oxygène. En un mot, dans ces diverses circonstances, on sait refaire les corps, après les avoir décomposés.

L'expérience généralise ces premiers résultats; elle a été poussée assez loin pour que l'application des méthodes synthétiques aux substances minérales ne laisse plus aujourd'hui aucun doute, du moins quant aux idées fondamentales. Il suffit, dans la plupart des cas, de connaître la nature et la proportion des corps simples qui entrent dans la composition d'un principe, pour en déduire les procédés réguliers à l'aide desquels on reproduira de toutes pièces le composé naturel. Ce qui assure le succès des expériences, c'est le grand nombre des éléments minéraux, opposé au peu de variété des proportions suivant lesquelles ils s'unissent et à la stabilité des composés qui résultent de leur combinaison.

En général, la chimie minérale peut vérifier ainsi par la synthèse les résultats de ses analyses, et procéder tour à tour suivant les deux méthodes, dont la réunion est indispensable pour constituer une science définitive.

Cependant il est essentiel d'observer que la portée de la méthode synthétique n'est pas exactement la même que celle de la méthode analytique. Tandis que la méthode analytique comprend à la fois la séparation des êtres matériels en principes immédiats et la décomposition de ces principes immédiats en corps élémentaires; la méthode synthétique s'applique exclusivement à renverser le dernier résultat, c'est-à-dire à reproduire, au moyen des éléments, les principes immédiats chimiquement définis : mais elle n'a point pour objet de reconstituer les roches et les terrains qui résultent de leur association naturelle. Ces roches et ces terrains ont été formés sous l'influence des agents mécaniques et géologiques, pour la plupart entièrement différents des forces moléculaires qui produisent les phénomènes chimiques. Expliquer la formation des roches et au besoin l'imiter, reproduire le granit par exemple, c'est l'œuvre du géologue et du minéralogiste. Mais la chimie ne saurait prétendre à autre chose qu'à former le quartz, le feldspath, en un mot les matériaux constitutifs des roches et

des termes naturels. C'est là une distinction essentielle que nous allons retrouver avec plus d'évidence encore dans la chimie organique.

§ 2.

Les problèmes généraux qui viennent d'être posés et définis à l'occasion des substances minérales se retrouvent également dans la synthèse des principes constitutifs des êtres vivants. Ils ont ici d'autant plus d'intérêt, qu'ils comprennent l'intelligence et la reproduction des phénomènes chimiques accomplis dans les milieux organisés. Mais, en chimie organique, la solution de ces problèmes est loin d'être aussi évidente et aussi franchement acceptée qu'en chimie minérale. Dans l'étude des animaux et des végétaux, nos analyses sont encore bien imparfaites et ne fournissent à la synthèse qu'un appui chancelant. Aussi les idées relatives à la synthèse organique sont-elles demeurées obscures et controversées jusqu'à ces derniers temps.

Cet état d'imperfection de la chimie organique ne doit point nous surprendre. En effet, rien de plus étrange en apparence que les idées chimiques, dans leur application à un animal ou à un végétal. On a pu en juger par les faits relatifs à l'analyse du citron. A la place de ces organes si divers et disposés cependant pour une fin commune et déterminée, à la place de ces tissus élémentaires, formés de fibres et de cellules, à la place de ces derniers éléments visibles, dans lesquels l'analyse microscopique résout les diverses parties d'un être vivant, la chimie conçoit un assemblage indéfini de principes immédiat tels que l'acide citrique, le ligneux, le sucre de raisin, l'e sence de citron, etc., sortes d'êtres abstraits dont les cara tères et les propriétés doivent être envisagés indépendar ment des apparences qu'ils peuvent affecter dans l'être viva A la vérité, ces apparences et ces formes ne dépendent p des lois chimiques proprement dites; mais les ensembles terminés qui résultent de leur assemblage, les êtres viva eux-mêmes ne sont plus conçus, au point de vue chimi que comme des sortes de laboratoires où les principes tériels s'assimilent, s'éliminent, se transforment sans c

suivant des lois invariables que l'analyse s'efforce de pénétrer.

L'étonnement redouble si l'on songe que les principes immédiats des êtres vivants, premiers termes isolés par l'analyse chimique, peuvent être à leur tour détruits par une analyse ultérieure et ramenés à trois ou quatre corps élémentaires, pareils à ceux que révèle l'analyse minérale. Combien ces éléments ressemblent peu aux matières qui les fournissent en se décomposant! Sur quatre corps simples constitutifs des êtres vivants, trois sont gazeux, savoir l'oxygène et l'azote, éléments de l'air, l'hydrogène, partie constitutive de l'eau; tandis que le quatrième est solide et fixe : c'est le carbone, le plus caractéristique de tous les éléments qui concourent à la formation des substances organiques. Ces quatre corps simples fondamentaux, unis à de faibles proportions de soufre, de phosphore et de diverses autres matières, sont les seuls éléments que la nature mette en œuvre dans la formation de l'infinie variété des substances végétales et animales. Leur combinaison donne naissance à des millions de substances distinctes et définies.

Il est maintenant facile de concevoir combien sont délicats et difficiles les problèmes de synthèse en chimie organique; car il s'agit, pour le chimiste, de reproduire, par les moyens dont il dispose et à l'aide des seuls corps simples, la multitude immense des principes immédiats qui constituent les êtres vivants; il s'agit en même temps d'imiter la suite des métamorphoses pondérales subies par ces principes et en vertu desquelles les animaux et les végétaux se nourrissent, subsistent et se développent. Dans ce nouvel ordre de recherches, les obstacles sont tels, que l'on avait même refusé pendant longtemps d'admettre la possibilité du succès, et que l'on avait tracé une démarcation profonde entre la chimie minérale et la chimie organique. Cette négation était exprimée avec d'autant plus d'assurance, qu'elle s'appuyait sur l'échec des premières tentatives de synthèse. Elle tirait d'ailleurs ses principaux arguments de la confusion établie entre deux choses essentiellement distinctes : la formation des principes immédiats des êtres vivants et la formation des cellules, des tissus et des organes, suivant lesquels ces principes sont assemblés dans les êtres vivants eux-mêmes. Le dernier problème est

étranger à la chimie, aussi bien que la formation des roches ou des terrains; c'est aux études des physiologistes et des naturalistes qu'on doit le rattacher. Au contraire, la formation des principes immédiats organiques est un problème d'ordre purement chimique. Dans l'état actuel de la science, tout l'effort de nos expériences doit consister à refaire avec les éléments les principes immédiats, à reproduire par l'art la série des changements qu'ils éprouvent au sein des êtres organisés. Mais il est indispensable d'entrer dans des développements plus étendus, pour montrer la marche suivie dans cet ordre d'idées par la chimie organique, et pour définir complétement l'objet et la portée des recherches exposées dans le présent ouvrage.

§ 5.

Pendant longtemps on a cru les êtres organisés affranchis des lois qui régissent les corps bruts, et dirigés dans les métamorphoses de leur matière constitutive par des lois propres, par des forces spéciales et antagonistes avec celles de la matière minérale. Buffon concevait même les êtres vivants comme formés par une matière organique propre, essentiellement distincte de la matière minérale : « Il existe, disait-il, une matière » organique animée, universellement répandue dans toutes les » substances animales ou végétales, qui sert également à leu » nutrition, à leur développement et à leur reproduction (1) Mais cette distinction n'a pu être maintenue vis-à-vis des sultats de l'analyse chimique ; car celle-ci n'a pas tardé à duire les minéraux, les végétaux et les animaux aux mên corps élémentaires. Cependant la plupart des chimistes fondant sur l'impuissance de la synthèse en chimie organi ont persisté jusqu'à ces derniers temps à admettre la div fondamentale des forces qui régissent les métamorphos la matière dans la nature minérale et dans la nature viv « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir » lois tout autres que dans la nature inorganique : les

(1) *Histoire des Animaux*, chap. XII, œuvres complètes de Buffon, t. Paris, 1836.

» duits qui résultent de l'action réciproque de ces éléments » diffèrent donc de ceux que nous présente la nature inorga- » nique. Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, » on aurait la clef de la théorie de la chimie organique; mais » cette théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun » espoir de la découvrir, du moins quant à présent. » Ces paroles de Berzelius, écrites il y a dix ans (1), représentaient bien alors l'état de la chimie; car elle pouvait décomposer les substances organiques formées sous l'influence de la vie, mais elle ne savait point les recomposer avec les corps élémentaires fournis par l'analyse. Or c'était là la seule preuve décisive que l'on pût invoquer : l'identité des forces qui régissent les deux chimies ne saurait être établie qu'en démontrant l'identité des effets les plus essentiels qui résultent de la mise en œuvre de ces forces. Mais on était bien loin à cette époque de pouvoir atteindre un semblable résultat.

Il est facile de justifier le langage de Berzelius, si l'on se reporte à la marche progressive suivie par la science jusqu'à ces dernières années et à la nature des méthodes qu'elle savait employer. Cette marche avait été essentiellement analytique. Partis de l'étude des principes immédiats qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux, les chimistes se sont bornés d'abord à les extraire, à les définir, à les étudier en eux-mêmes et à reconnaître la nature des produits extrêmes de leur décomposition : carbone, hydrogène, azote, eau, acide carbonique, ammoniaque, etc. Plus tard, ils ont cherché à les transformer les uns dans les autres et à produire de nouvelles matières, analogues aux principes organiques naturels, en détruisant ceux-ci par les réactifs à l'aide de procédés systématiquement ordonnés. Des composés complexes, fixes et souvent incristallisables, formés sous l'influence de la vie, on passait aux substances volatiles et définies, plus simples que les premières; de celles-ci, à des corps plus simples encore; puis enfin aux éléments.

La suite régulière de ces métamorphoses et le caractère des méthodes sur lesquelles on s'appuie pour les réaliser peuvent

---

(1) *Traité de Chimie*, t. V, p. 1, traduction française; 1849.

être montrés très-nettement par l'étude de l'amidon. L'amidon est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il n'est pas cristallisé et il offre une structure déterminée qui dépend de la forme des cellules au sein desquelles il a pris naissance; enfin c'est une substance insoluble, fort altérable par la chaleur et par les agents chimiques. Soumettons l'amidon à l'action d'un acide étendu : nous le transformons en un composé nouveau, le sucre de raisin, matière cristallisée, soluble dans l'eau, déjà plus éloignée de l'organisation que ne l'est l'amidon, mais encore fort altérable. Le sucre à son tour devient l'origine de nouveaux produits, plus simples que lui-même. Sous l'influence d'un ferment, par exemple, il fournit de l'alcool et de l'acide carbonique. L'acide carbonique est un composé binaire et minéral; l'alcool, au contraire, possède à un haut degré les propriétés des principes organiques. Comme le sucre de raisin et comme l'amidon, l'alcool est un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais il est bien moins compliqué que les principes qui l'ont formé par leur métamorphose. En effet, chacun sait que l'alcool est un liquide volatil, soluble dans l'eau, doué de propriétés physiques parfaitement définies. Il peut être réduit en vapeur, ce qui atteste d'une manière certaine une simplicité et une stabilité plus grande que celle du sucre et de l'amidon. Enfin l'alcool résiste bien mieux à l'action de la chaleur, à celle des acides et des alcalis concentrés. Cependant, nous venons de le dire, l'alcool est encore une substance organique; il n'a point d'analogue en chimie minérale; sa stabilité, quoique supérieure à celle du sucre, n saurait être comparée en aucune façon à celle de l'eau ou l'acide carbonique. Aussi l'alcool, traité par les agents c miques, éprouve-t-il à son tour de nouvelles décompositio Il suffit, par exemple, de faire agir l'acide sulfurique sur corps pour le résoudre en eau et en gaz oléfiant. La n velle substance formée dans cette troisième décomposi c'est à dire le gaz oléfiant, est encore plus simple que l'al car c'est un composé binaire, un carbure d'hydrogène. naturellement gazeux et il résiste bien mieux aux ré Cependant le gaz oléfiant n'est point de l'ordre des com minéraux; il se détruit plus aisément que l'eau ou l'aci

bonique; une chaleur très-intense suffit pour le décomposer en ses éléments, c'est-à-dire en hydrogène et en carbone. A ce moment, nous avons évidemment atteint le dernier terme de nos analyses.

Voilà comment, par une suite de transformations définies, nous savons passer de l'amidon au sucre, puis à l'alcool, au gaz oléfiant, enfin au carbone, à l'hydrogène, à l'eau et à l'acide carbonique. Cette série de décompositions successives pourrait être reproduite, avec des phases pareilles, à l'égard de toutes les matières tirées des êtres vivants. C'est ainsi que des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on passe, en général, aux carbures d'hydrogène; c'est ainsi que les travaux modernes ont groupé autour des alcools la plupart des composés organiques.

Tous ces changements, dus à l'influence des réactifs, présentaient jusqu'ici un caractère commun : les éléments des corps qui les éprouvent se trouvaient de plus en plus rapprochés de leur séparation finale. En un mot, au lieu de décomposer complétement et du premier coup les combinaisons organiques formées sous l'influence de la vie, on les décomposait par degrés successifs et suivant une échelle régulière, en passant du composé primitif à des composés moins compliqués, de ceux-ci à d'autres, et ainsi de proche en proche, jusqu'à ce que l'on eût atteint les termes simples d'une destruction totale. De là cette belle série de travaux poursuivis pendant trente années qui ont permis d'obtenir tant d'êtres artificiels par la voie des décompositions ménagées, et qui ont jeté les bases analytiques de la classification des substances organiques. Mais on ne savait point jusqu'ici remonter cette échelle, partir des corps élémentaires pour former, par le seul jeu des affinités que l'on a coutume de mettre en œuvre dans la nature inorganique, des carbures d'hydrogène, puis des alcools et des composés de plus en plus compliqués.

Aussi les lois de la combinaison observées en chimie minérale semblaient-elles insuffisantes pour expliquer les faits observés dans la nature organique, comme si quelque chose de vital demeurait jusqu'au bout dans les principes organiques et leur imprimait ce cachet originel qui donne à ces corps un air de famille et les fait reconnaître à l'instant.

Cette différence fondamentale entre l'état d'avancement de la chimie organique et celui de la chimie minérale se retrouve jusque dans le mode d'exposition qui avait été suivi dans l'étude de ces deux sciences. Tandis que la chimie minérale part des corps simples et s'élève graduellement aux composés binaires, ternaires, etc., qui résultent de la combinaison de ces corps simples, pris deux à deux, trois à trois, etc.; tandis qu'elle va toujours du simple au composé; la chimie organique procède en général inversement. Tous les auteurs qui l'ont exposé, en marchant du connu à l'inconnu et sans autre point d'appui que les considérations expérimentales, ont dû prendre leur point de départ dans les produits immédiats de l'organisation. En général, ils ont procédé du ligneux et de l'amidon au sucre, du sucre à l'alcool, de l'alcool enfin aux carbures d'hydrogène, c'est-à-dire qu'ils sont partis des corps les plus composés parmi ceux que nous rencontrons dans les êtres vivants, puis ils sont descendus par une analyse successive, en traversant l'étude d'êtres de plus en plus simples, jusqu'aux composés binaires et jusqu'aux éléments. La science se trouve dès lors comme suspendue dans le vide et privée d'une base indépendante. Si quelques chimistes ont suivi un ordre différent dans ces expositions, cependant ils ont été forcés de donner aux composés organiques qu'ils ont voulu décrire en première ligne la même origine physiologique que tous les autres auteurs, c'est-à-dire de les obtenir au moyen d'autres composés organiques, plus complexes, et que les êtres vivants seuls sont aptes à produire. Mélange singulier, quoique nécessaire, de chimie et d'histoire naturelle, qui ôte à la science une partie de sa rigueur abstraite.

On voit par ces développements quelles différences ont sé-paré jusqu'ici la chimie organique et la chimie minérale, sou[s] le triple rapport de la marche générale des découvertes, d[e] la nature des méthodes et de la manière de présenter l'en[-]semble de la science. Ces différences tenaient essentielleme[nt] à l'impuissance de la synthèse en chimie organique, opposé[e à] sa puissance en chimie minérale.

Ce n'est pas que l'on n'ait réussi à produire avant ces d[er-]niers temps quelques substances analogues aux principes [or-]ganiques par la nature de leurs éléments. L'urée est l'exem[ple]

le plus ancien et le plus frappant de ces premières synthèses. Mais la formation de ces substances, au nombre de deux ou trois seulement, « placées, d'après Berzelius, sur la limite ex- » trême entre la composition organique et la composition in- » organique (1) », et situées en dehors des cadres les plus caractéristiques de la chimie organique, était insuffisante pour décider la question d'une manière générale. Aussi Berzelius disait-il encore : « Quand même nous parviendrions avec le » temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs sub- » stances d'une composition analogue à celle des produits » organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte » pour que nous puissions espérer produire des corps orga- » niques, comme nous réussissons, dans la plupart des cas, à » confirmer l'analyse des corps inorganiques en faisant leur » synthèse (2). »

Bref, les exemples de synthèse étaient jusqu'ici si rares, tellement isolés et si peu féconds, que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique toute espérance de refaire d'une manière générale les substances organiques au moyen des corps simples qui les constituent. Quelles que fussent les opinions spéculatives sur ce sujet, aucun alcool n'avait été produit expérimentalement au moyen d'un carbure d'hydrogène, aucun carbure n'avait été formé avec les éléments. En envisageant l'extrême mobilité des composés organiques, leur physionomie particulière, la facilité avec laquelle les forces les plus faibles opèrent leur destruction, plusieurs chimistes continuaient même à penser que leur formation au sein des organismes vivants dépendait « de l'action mystérieuse » de la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec » celles que nous sommes habitués à regarder comme la cause » des phénomènes chimiques ordinaires (3). » C'est ainsi que Gerhardt avait pu dire, il y a quelques années, en parlant de son système de classification : « J'y démontre que le chimiste

---

(1) Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V. p. 12, traduction française; 1831.

(2) Berzelius, même ouvrage, p. 13 et 14.

(3) *Voir* aussi Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 2 et surtout p. 3; 1844.

» fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit,
» opère par analyse; que la force vitale seule opère par syn-
» thèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chi-
» miques (1). »

Ces citations attestent l'état d'imperfection dans lequel la chimie organique était demeurée jusqu'à ces dernières années, l'impossibilité où elle se trouvait d'établir expérimentalement ses doctrines sur les mêmes fondements simples et absolus que la chimie minérale. En un mot, la chimie organique avait procédé jusqu'ici par voie analytique, en étudiant successivement les lois des transformations infinies que les substances formées par les êtres vivants éprouvent de la part des réactifs. Mais cette analyse est-elle complète? Ces lois donnent-elles une idée suffisante de toutes les forces qui président à la formation même des substances organiques? C'est ce que la synthèse peut seule démontrer; seule elle peut établir d'une manière définitive l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance.

§ 6.

C'est cette œuvre que j'ai poursuivie pendant dix années e
dont le présent ouvrage renferme l'application générale à l
chimie organique. En effet, j'ai entrepris de procéder en chi-
mie organique comme on sait le faire depuis près d'un siècl
en chimie minérale, c'est-à-dire de composer les matières org
niques en combinant leurs éléments, à l'aide des seules for
chimiques. Le succès de ces expériences permettra désorm
de présenter l'ensemble de la science avec toute rigueur
marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu
sans s'appuyer sur d'autres idées que sur celles qui résul
de l'étude purement physique et chimique des substa
minérales. Au lieu de prendre son origine dans les phénom

(1) Comptes rendus, t. XV, p. 498.

de la vie, la chimie organique se trouve maintenant posséder une base indépendante; elle peut rendre à son tour à la physiologie les secours qu'elle en a si longtemps tirés.

Cette marche nouvelle de la chimie organique s'effectue en procédant suivant les mêmes idées qui ont fondé la synthèse en chimie minérale. Dans les deux cas, il suffit de suivre une marche inverse de celle de l'analyse. On a vu comment l'analyse organique conduit à décomposer les principes naturels, à former d'abord les corps volatils et principalement les alcools; de ceux-ci, l'analyse passe aux carbures d'hydrogène, et des carbures aux éléments.

Renversant les termes du problème, j'ai pris pour point de départ les corps simples, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et j'ai reconstitué par la combinaison de ces éléments des composés organiques, d'abord binaires, puis ternaires, etc., les uns analogues, les autres identiques avec les principes immédiats contenus dans les êtres vivants eux-mêmes.

Quelques développements sont ici nécessaires pour montrer la suite progressive de ces formations synthétiques. Les substances que l'on forme d'abord, par des méthodes purement chimiques, sont les principaux carbures d'hydrogène, c'est-à-dire les composés binaires fondamentaux de la chimie organique. Pour les produire de toutes pièces, au moyen des composés minéraux et des éléments eux-mêmes, voici l'une des voies suivant lesquelles on peut procéder. On prend l'oxyde de carbone, c'est-à-dire une substance purement minérale, et, par le seul concours du temps et des affinités ordinaires, on combine cet oxyde de carbone avec les éléments de l'eau : on obtient ainsi un premier composé organique, à savoir l'acide formique. Cet acide, uni avec une base minérale, engendre un formiate; détruisant enfin le formiate par la chaleur, on oblige le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau à se combiner à l'état naissant pour donner lieu à des carbures d'hydrogène. Ainsi se forment le gaz des marais, le gaz oléfiant, le propylène, etc. Des méthodes analogues permettent d'obtenir les principaux carbures d'hydrogène au moyen des éléments; c'est le premier pas de la synthèse.

Les carbures d'hydrogène ainsi préparés deviennent à leur tour le point de départ de la synthèse des alcools. Avec le gaz

des marais et l'oxygène, on forme l'alcool méthylique; avec le gaz oléfiant et les éléments de l'eau, on forme l'alcool ordinaire; avec le propylène et les éléments de l'eau, on forme l'alcool propylique, etc.

Voilà par quelles méthodes générales j'ai opéré la synthèse des carbures d'hydrogène et celle des alcools. Ce sont les premiers produits de la synthèse, et les plus difficiles à réaliser. Les carbures d'hydrogène et les alcools, en effet, sont les plus caractéristiques peut-être parmi les composés organiques. Ils n'ont point d'analogues en chimie minérale, ils constituent la base de notre édifice, et ils deviennent le point de départ de toutes les autres formations. L'intervention des actions lentes, celle des affinités faibles et délicates, suffisent pour les obtenir. En s'appuyant sur les mêmes méthodes, on peut pousser plus avant; en effet, à mesure que l'on s'élève à des composés plus compliqués, les réactions deviennent plus faciles et plus variées, et les ressources de la synthèse augmentent à chaque pas nouveau. En un mot, dans l'ordre de la synthèse organique, le point essentiel réside dans la formation des premiers termes au moyen des éléments, c'est-à-dire dans celle des carbures d'hydrogène et des alcools : c'est elle qui efface en principe toute ligne de démarcation entre la chimie minérale et la chimie organique.

Cette formation est d'autant plus décisive, qu'elle permet de rattacher les nouveaux résultats avec les travaux accomplis jusqu'ici en chimie organique. En effet, les chimistes savent aujourd'hui produire, au moyen des alcools et des carbures, une multitude d'autres composés : tels sont les aldéhydes, premiers termes d'oxydation qui comprennent la plupart des huiles essentielles oxygénées; tels sont encore les acides organiques, si répandus dans les végétaux et dans les animaux. En combinant ces mêmes alcools et ces mêmes carbures avec les acides, on obtient les éthers composés, nouvelle catégorie de substances propres à la chimie organique, et qui se retrouvent dans la végétation. L'ensemble de ces résultats comprend la plupart des composés ternaires. On peut aller plus loin. En effet, les alcools, les aldéhydes, les acides, étan unis avec l'ammoniaque, donnent naissance à leur tour au substances quaternaires, formées de carbone, d'hydrogène

d'oxygène et d'azote, c'est-à-dire aux corps désignés sous les noms d'amides et d'alcalis.

La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limite à ses progrès. En effet, si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'art sait reproduire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles, et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter avec quelque apparence de certitude de trouver infranchissable. On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base que la chimie minérale. Dans ces deux sciences, la synthèse, aussi bien que l'analyse, résultent du jeu des mêmes forces, appliquées aux mêmes éléments.

On voit ici quelle est la marche successive de la synthèse, comment elle permet de construire les fondements de l'édifice, et d'en asseoir les premières assises, en coordonnant les résultats nouveaux et les résultats acquis sous un même point de vue et par une même méthode, comparable à celle de la chimie minérale. On voit aussi comment aux nouvelles méthodes de formation synthétique répond une manière nouvelle d'envisager la science et des liens nouveaux et généraux entre les faits qui la constituent. Ce qui caractérise surtout ces nouveaux liens, ce nouveau point de vue, ce qui les distingue essentiellement des opinions passagères qui se sont succédé dans la science, c'est qu'ils ne reposent pas sur des conjectures, sur des présomptions plus ou moins incertaines, mais sur des faits réalisés. Aussi les nouvelles vues permettent-elles de constituer la science en dehors des systèmes incomplets et incertains qui sont fondés sur les procédés de décomposition. Enfin l'application aux substances naturelles des procédés généraux qui résultent de ce vaste ensemble d'idées et de travaux fournit aux travaux synthétiques une base chaque jour plus assurée. Elle permet dès aujourd'hui de former de toutes pièces un nombre immense de substances organiques;

elle ouvre en même temps aux recherches futures un champ illimité.

En effet, au delà de ce premier domaine conquis sur l'inconnu, et rattaché définitivement à la chimie minérale, s'étend la multitude des composés naturels qui n'ont pas encore été reproduits par l'art, ni même soumis à une étude analytique suffisante. Voilà quels corps il s'agit maintenant d'attaquer à l'aide des mêmes idées, des mêmes méthodes générales qui ont permis de former les composés fondamentaux. Déjà la synthèse pénètre dans ces nouvelles régions. La reproduction des corps gras neutres fournit l'exemple d'une classe entière de principes naturels de cet ordre reconstitués par les mêmes méthodes générales.

Ces faits, ces rapprochements féconds, ces vues et ces prévisions sont en partie réalisés, en partie appuyés sur des conjectures : on exposera les premiers avec toute la netteté que comportent des résultats acquis; on signalera les seconds avec toute la réserve qu'exigent des problèmes aussi délicats et dont la solution se développe chaque jour sous nos yeux.

§ 7.

L'exposition générale des méthodes synthétiques donne lieu à un nouvel ordre de considérations, presque inaperçu jusqu'ici en chimie organique. En effet, on est conduit par là à formuler d'une manière générale toute une série de problèmes qui n'ont jamais été discutés d'une façon suivie et systématique : on veut parler des *problèmes inverses*. Ces problèmes se présentent à chaque pas dans les recherches synthétiques : il n'en est aucune qui ne repose sur leur discussion. Ils ont pour objet de renverser toute réaction, toute décomposition, et de remonter dans chaque cas des produits transformés aux substances primitives. Pour en bien faire com prendre la signification et la portée véritable, nous croyon nécessaire d'exposer avec détail les problèmes inverses dan quelques-unes de leurs applications particulières. Il s'agit de transformations réciproques entre les divers composés binair du carbone; l'intérêt qui s'attache à leur étude est d'auta

plus vif, qu'elle embrasse, entre autres résultats, la synthèse du gaz des marais.

Le carbone combiné avec l'oxygène forme l'acide carbonique; avec le soufre, il produit le sulfure de carbone; son union avec le chlore constitue, entre autres produits, le perchlorure de carbone; enfin la plus simple des combinaisons entre le carbone et l'hydrogène est le gaz des marais. Ces quatre combinaisons binaires du carbone renferment toutes le même poids de carbone dans un même volume de leurs vapeurs. Deux d'entre elles, l'acide carbonique et le sulfure de carbone, peuvent être obtenues par la combinaison directe de leurs éléments. Étant donnée l'une de ces quatre combinaisons binaires du carbone, il s'agit de produire à volonté les trois autres.

Commençons par le gaz des marais; c'est le moins stable des quatre composés, celui qu'il est le plus facile de métamorphoser. L'action directe du chlore sur le gaz des marais, à la température ordinaire, le transforme en perchlorure de carbone; le soufre, agissant à la température rouge sur le gaz des marais, produit du sulfure de carbone; enfin il suffit de mêler l'oxygène et le gaz des marais, puis d'enflammer le tout, pour obtenir à l'instant de l'acide carbonique.

Cherchons maintenant à produire des changements analogues au moyen du perchlorure de carbone. En faisant agir ce corps sur un sulfure minéral, à la température rouge, on obtiendra du sulfure de carbone; en opérant avec un alcali, on produira de l'acide carbonique. Il est même assez facile de changer le perchlorure de carbone en gaz des marais, en faisant agir peu à peu l'hydrogène sur le perchlorure, à la température du rouge sombre. On trouve ici une ressource nouvelle pour obtenir le gaz des marais par synthèse, puisque, pour arriver au but, il suffit d'obtenir d'abord le perchlorure de carbone.

Prenons le sulfure de carbone à son tour comme point de départ. Nous pourrons le changer en acide carbonique, sous l'influence de la potasse, surtout si nous faisons intervenir le concours de la chaleur. Avec ce même concours, le chlore donnera naissance au perchlorure de carbone. Enfin, si nous faisons agir à la fois le sulfure de carbone et l'hydrogène sul-

furé sur un métal, à la température du rouge sombre, nous effectuerons la combinaison du carbone et de l'hydrogène naissant, et nous obtiendrons le gaz des marais. Voilà donc une première méthode pour réaliser la synthèse de ce gaz, puisque le sulfure de carbone peut être préposé au moyen de ses éléments.

Venons enfin à l'acide carbonique; entre les quatre combinaisons binaires du carbone, c'est la plus stable; c'est celle qu'il est le plus difficile de transformer dans l'une quelconque des trois autres. Cependant on peut encore parvenir au résultat demandé. En effet, l'acide carbonique sera facilement changé en oxyde de carbone, et nous avons dit plus haut comment l'oxyde de carbone, réagissant à l'état naissant sur les éléments de l'eau, engendre le gaz des marais. Celui-ci obtenu, rien n'est plus facile que de préparer le chlorure de carbone et le sulfure de carbone. Le cercle des métamorphoses se trouve ainsi complétement parcouru.

On voit par cet exemple comment on peut obtenir tour à tour : 1° les réactions directes produites en vertu des affinités les plus énergiques et des conditions de stabilité les plus simples; 2° les réactions inverses, développées dans des conditions indirectes, en vertu de l'état naissant. Les dernières réactions nous conduisent à résoudre un problème synthétique d'une grande importance. Voilà le type des méthodes inverses et de leurs applications.

§ 8.

Pour mieux préciser le point de vue général de cet ouvrage, il a paru nécessaire d'exposer dans l'introduction l'histoire résumée des développements de la chimie organique, et de dire comment les problèmes essentiels ont été envisagés aux différentes époques. Cet exposé historique a pour but principal de mettre en lumière les faits qui se rapportent à la décomposition et à la recomposition des matières organiques, à l'exclusion de tout ce qui se rattache à d'autres idées. En maintenant ainsi limité le champ de notre étude, nous pourrons montrer avec plus de netteté comment l'analyse est nécessaire pour

faire connaître les éléments que la synthèse doit coordonner, quels problèmes ont été posés et résolus jusqu'ici, dans les deux ordres corrélatifs de l'analyse et de la synthèse, et quels autres problèmes la science doit maintenant aborder.

Voici quelle sera la marche suivie dans cette exposition.

Dans la Section II, on dira comment ont été découverts les éléments des substances organiques, c'est-à-dire les corps simples et les principes immédiats, et l'on cherchera à montrer quels liens historiques existent entre ces découvertes et celles qui ont fixé les lois fondamentales de la chimie minérale.

Après avoir ainsi défini les origines de la chimie organique, on exposera brièvement dans la Section III les travaux accomplis durant le premier tiers du dix-neuvième siècle pour déterminer la composition élémentaire et l'équivalent des substances organiques.

Les recherches précédentes ne jetant point encore une lumière suffisante sur la nature réelle des principes organiques, pour aller plus loin, on a eu recours à leur analyse par la méthode des décompositions graduelles; l'indication succincte de ces expériences forme l'objet de la Section IV.

Dans la Section V, on tâchera de montrer comment, les résultats des analyses partielles étant coordonnés, on a été conduit à grouper les composés organiques suivant leur fonction chimique, et à établir les premiers cadres d'une classification générale. A la suite de ces études, les lignes d'ensemble de la chimie organique ont commencé à se dessiner, les limites ont été entrevues et la synthèse est devenue possible.

C'est à l'énumération des recherches synthétiques que la Section VI est consacrée. Elle renferme l'indication sommaire des travaux relatifs : 1° à la formation artificielle de certains principes naturels au moyen d'autres principes de même espèce, plus compliqués que les corps auxquels ils donnent naissance; 2° aux synthèses partielles que l'on peut opérer à l'aide de composés organiques plus simples; 3° à la synthèse totale des composés organiques au moyen des corps élémentaires.

Enfin dans la Section VII, on exposera plus spécialement le plan général du présent ouvrage.

SECTION II.

LES ÉLÉMENTS ET LES PRINCIPES IMMÉDIATS.

---

§ 1.

Rechercher les éléments des corps, et tâcher de les résoudre par l'analyse en des êtres plus simples, c'est là une question qui s'est présentée dès l'antiquité à l'esprit humain. Mais les philosophes ont tout d'abord identifié cette analyse avec l'idée d'une simple division mécanique, propre à fournir des éléments toujours visibles et sensibles, quoique de plus en plus atténués. Les opinions de l'antiquité relativement aux atomes et à l'homéomérie se rapportent à ce genre de conceptions.

L'homéomérie envisage tous les corps comme formés de petits éléments semblables à l'ensemble ; l'or, par exemple, est composé par des parcelles d'or, et chaque organe résulte d'une infinité de petits organes semblables :

> Ossa videlicet è paucillis atque minutis
> Ossibus, sic et de paucillis atque minutis
> Visceribus viscus gigni.....
> Ex aurique putat micis consistere posse
> Aurum (1).

Un cristal formé de petits cristaux, semblables entre eux et au cristal total, offrirait l'exemple le plus parfait de cette conception singulière, dans laquelle on pourrait retrouver quelques germes confus des idées actuelles sur la constitution des corps élémentaires et sur celle des principes immédiats.

La doctrine atomique se rapproche davantage de nos théories moléculaires ; elle en exprime tout un côté avec une netteté que l'on n'a point surpassée ; mais elle demeure étrangère à l'idée proprement dite de la combinaison. En effet, la doctrine atomique conçoit tous les êtres comme formés par un cer-

---

(1) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ*, I, 835. — L'homéomérie a été formulée par Anaxagore.

tain nombre d'atomes ou d'éléments simples, indivisibles, indestructibles, dont les assemblages variés constituent tous les êtres vivants et inanimés, de la même manière que les lettres de l'alphabet peuvent former par leurs associations les mots les plus divers :

..... Certissima corpora quædam
Sunt, quæ conservant naturam semper eamdem,
Quorum aditu, aut abitu, mutatoque ordine, mutant
Naturam res, et convertunt corpora sese.....
Quin etiam passim nostris in versibus ipsis
Multa elementa vides multis communia verbis,
Quum tamen inter se versus ac verba necesse est
Confiteare et re et sonitu distare sonanti :
Tantum elementa queunt permutato ordine solo (1).

A côté de ces deux théories relatives à la constitution de la matière, Empédocle en formulait une autre, d'un ordre un peu différent : c'est la doctrine des quatre éléments, le feu, la terre, l'air et l'eau, longtemps en honneur au moyen âge, bien qu'elle ait été abandonnée à la fin du siècle dernier. Mélange obscur d'idées physiques, relatives aux trois états des corps, et d'idées cosmogoniques, cette doctrine s'était transformée dans l'intervalle, de façon à se rapprocher des opinions modernes de la chimie sur la combinaison et sur la formation des corps composés.

Au moyen de ces éléments, de ces atomes, de ces parties homogènes, les premiers philosophes naturalistes s'efforçaient de comprendre et d'expliquer l'univers, non sans exciter la surprise des métaphysiciens, qui poursuivaient par la logique pure la recherche des causes premières (2).

Mais s'il est curieux de porter un moment l'attention sur ces premières tentatives, mélange confus d'erreurs et de vérités, déduites par le raisonnement de l'observation générale des phénomènes naturels, il est nécessaire de rappeler que les anciens ne se sont jamais placés au point de vue des sciences physiques modernes, fondées exclusivement sur l'observation

(1) T. Lucretii Cari, *De rerum Naturâ*, I, 823. — On sait que la théorie atomique est due aux épicuriens.

(2) *Voir* Platon, *Phédon*, § 107 et § 108; t. V, p. 319, édition de Bekker; Londres, 1826.

systématique de la nature et sur l'expérimentation. Jamais ils ne sont parvenus à la conception chimique proprement dite des êtres naturels, en tant que formés par l'agrégation et par le mélange d'un certain nombre de principes immédiats, lesquels sont eux-mêmes composés d'une manière toute différente au moyen des corps simples ou éléments. A plus forte raison n'ont-ils jamais conçu l'idée de la synthèse chimique, qui se propose de construire par l'art et à l'aide des éléments les principes immédiats des êtres matériels.

C'est surtout au moyen âge que les alchimistes, entraînés en partie par l'espérance de faire de l'or, en partie par l'étude de la composition des substances propres à guérir les maladies, ont pénétré dans le problème chimique véritable et commencé à poursuivre l'étude proprement dite des transformations de la matière. Ils sont les précurseurs réels des sciences expérimentales.

Mais ce n'est point une tâche facile que d'atteindre et d'isoler les éléments indécomposables, et surtout de reconnaître qu'on les a réellement atteints, au sein des métamorphoses perpétuelles de la matière, qui ne mettent à nu les éléments que pour les faire rentrer aussitôt dans de nouvelles combinaisons. L'enchaînement des transformations est indéfini, et, sans le concours d'un raisonnement subtil, appuyé sur la connaissance et sur la discussion d'un très-grand nombre de phénomènes, rien ne permettrait de distinguer le corps simple du corps composé. Cette difficulté fondamentale, les obstacles opposés par les opinions généralement reçues au moyen âge, l'ignorance d'un nombre immense de faits, et particulièrement celle de l'existence et des propriétés des substances gazeuses, tout s'est réuni pour empêcher les alchimistes de constituer d'une manière scientifique l'objet de leurs études.

Cependant ils sont arrivés à plus d'un résultat essentiel en ce qui touche les matières organiques. Ainsi l'étude des substances employées comme médicaments les a conduits à certaines idées qui sont, à proprement parler, l'origine historique de notre conception des principes immédiats. En effet, on reconnut que les propriétés actives de plusieurs substances végétales ne résident point dans l'être tout entier indifféremment, mais plus particulièrement dans certaines de ses partie

que l'on pouvait réussir à isoler. Les exemples les plus frappants de cette vérité ont été fournis par le principe enivrant du vin, ou alcool, par les huiles volatiles du citron, de l'oranger, de la rose ; dans ces huiles réside la propriété odorante de la fleur ou du fruit tout entier. De là, en grande partie, les opinions et les recherches des philosophes arabes sur l'essence propre de chaque matière; de là surtout la découverte des méthodes propres à isoler cette essence dans les végétaux. C'est ainsi que les Arabes furent conduits à employer la distillation. Les noms mêmes donnés aux produits d'une telle analyse, les mots d'*essence*, de *sel essentiel*, marquent la confusion d'une idée chimique et d'une idée métaphysique, genre de confusion qui se retrouve à chaque pas dans l'histoire de l'alchimie. On en vint presque aussitôt à identifier chacune des qualités d'une substance naturelle avec un être particulier, et à regarder la substance naturelle comme résultant de l'assemblage de certains êtres, dans lesquels résidaient toutes ses propriétés.

« En observant toutes les qualités de l'or, dit Bacon, on » trouve qu'il est de couleur jaune, fort pesant et d'une telle » pesanteur spécifique, malléable et ductile à tel degré, etc.... » Et celui qui connaîtra les formules et les procédés néces- » saires pour produire à volonté la couleur jaune, la grande » pesanteur spécifique, la ductilité, etc.; celui qui connaîtra » en outre les moyens de produire ces qualités à différents » degrés, verra les moyens et pourra prendre les mesures né- » cessaires pour réunir ces qualités dans tel ou tel corps, d'où » résultera sa transmutation en or. » Dans ces paroles de Bacon, écrites au XVIIe siècle, se retrouvent en partie les prétentions et les opinions antérieures des alchimistes, reflet des opinions scolastiques. La matière et ses qualités sont conçues comme des êtres distincts, et l'on peut faire varier à volonté les dernières une à une et par degrés successifs.

Les alchimistes allaient plus loin encore : pour eux les qualités n'étaient pas seulement des êtres distincts des corps eux-mêmes, mais des êtres vraiment matériels. Toute qualité de la matière se trouvait ainsi identifiée avec une matière particulière : la saveur douce est l'attribut d'un principe doux spécifique, souvent confondu avec le sucre et qui se retrouve dans toutes les substances douces; l'amertume appartient à un prin-

cipe amer, déguisé de diverses manières, mais toujours identique à lui-même; l'odeur réside dans l'arome ou esprit recteur; l'acidité, dans un principe acide général, commun à tous les corps acides; l'alcalinité, dans un principe alcalin, toujours identique à lui-même, etc. Jusqu'à la fin du siècle dernier, les chimistes se sont proposé d'isoler ces êtres illusoires, l'esprit recteur, le principe amer, l'acide universel, etc. Sans la connaissance de leurs idées sur ce point, on ne saurait comprendre ni les opinions relatives au phlogistique ou principe inflammable, qui résidait surtout dans le soufre, le charbon, les huiles, les corps combustibles, ni même l'assimilation établie par Lavoisier entre la matière de la lumière, celle de la chaleur et les matières de l'oxygène, de l'azote ou de l'hydrogène, toutes ces matières étant envisagées également et au même titre comme des êtres simples et substantiels.

En se guidant d'après de semblables conceptions sur l'identité des qualités des êtres avec leurs principes immédiats, on ne pouvait arriver à quelque idée nette de l'analyse chimique précise, telle que nous la comprenons aujourd'hui. Loin de décomposer la matière dans ses qualités, envisagées d'une manière abstraite et indépendante de la matière même, notre analyse s'efforce au contraire de résoudre complétement la matière « en types définis par des propriétés appartenant à « chacun d'eux, les propriétés étant dues, soit à un principe « isolé, soit au mélange de plusieurs principes (1). » Pourtant on pressentait déjà l'existence de pareils principes immédiats; car s'il était inexact de distinguer d'une manière absolue les qualités de la matière, de la matière elle-même, pour en faire autant d'êtres distincts, cependant il était vrai de dire que telle ou telle qualité spéciale d'une substance réside souvent, non dans l'ensemble de cette substance, mais dans l'une de ses parties que l'on peut parvenir à isoler.

§ 2.

Les premières tentatives pour opérer l'analyse des substances organiques conduisirent à des résultats si étranges, que le pro-

(1) CHEVREUL, *Journal des Savants*, p. 98; 1856.

blème, abordé avec quelque suite à la fin du XVII[e] et au commencement du XVIII[e] siècle, parut tout d'abord plus loin que jamais d'une solution véritable.

On avait tenté d'appliquer d'une manière générale à l'analyse des végétaux et des animaux cette méthode de distillation que nous avons dite être si propre à isoler les essences. En procédant par cette voie, à la suite de travaux et d'analyses poursuivies avec soin pendant bien des années, on reconnut, non sans surprise, que toutes les substances végétales, soumises à la distillation, fournissent les mêmes produits généraux : de l'eau, de l'huile, du phlegme, de la terre (1), etc.; les substances animales donnent naissance aux mêmes produits, et de plus, à l'alcali volatil. Cette identité des produits généraux fournis par l'analyse d'êtres si divers frappa d'étonnement l'esprit des chimistes. Le froment et la ciguë, par exemple, « l'aliment et le poison, » donnent naissance aux mêmes produits généraux, et ces produits n'ont pour ainsi dire rien de commun avec les substances qui les ont fournis. En présence de résultats ainsi éloignés du point de départ, il fallut bien se résigner à reconnaître que les moyens d'analyse mis en œuvre avaient dénaturé les matières naturelles. Les corps obtenus dans cette analyse étaient évidemment des substances de nouvelle formation; et il demeura prouvé que la distillation ne sépare point en général les principes végétaux dans leur état premier; mais le plus souvent elle les détruit et les décompose.

Toutefois ces premières et pénibles études n'ont point été complétement perdues. Si elles n'ont jeté presque aucun jour sur l'analyse immédiate des végétaux et des animaux, elles ont cependant concouru à établir certaines idées générales, qui sont demeurées acquises à la science. Par ces études, en effet, on a reconnu que les végétaux et les animaux, ainsi que les produits qui en tirent leur origine, sont les seules substances capables de fournir à la distillation de l'huile et des produits empyreumatiques; ce caractère les distingue entièrement des substances minérales, qui n'en produisent jamais.

(1) C'est-à-dire du charbon, confondu avec la terre dans le langage de cette époque.

C'est le point de départ de la distinction qui demeura dès lors établie entre la chimie minérale et la chimie organique.

En même temps on fut mis sur la voie qui a conduit à découvrir les véritables éléments des substances végétales et ceux des substances animales. En effet, il était prouvé que les végétaux sont formés tous en général des mêmes éléments, puisqu'ils fournissent les mêmes produits de décomposition, l'eau, l'huile, la terre charbonneuse, etc. Une conclusion toute pareille s'applique aux animaux. Il y a plus : les éléments contenus dans les animaux devaient être, jusqu'à un certain point, communs entre les animaux et les végétaux. Car les animaux fournissent les mêmes produits de distillation que les végétaux, et de plus ils donnent naissance à un principe particulier, l'alcali volatil, lequel doit répondre à quelque élément propre. Ce dernier caractérise en général les substances animales et les distingue des substances végétales. Un pas encore, la nature composée de l'eau, des huiles pyrogénées et de l'alcali volatil étant connue, ainsi que la nature simple du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, il devint facile de conclure que ces quatre substances sont les éléments fondamentaux de tout être vivant. C'est là un résultat tout à fait capital : il suffirait seul pour établir que les premières études analytiques, quelle que soit d'ailleurs leur grossièreté et leur imperfection inévitables, n'ont point été inutiles. Mais c'est par les travaux de la chimie pneumatique que l'interprétation de ces premières études a pris une clarté subite.

La découverte des gaz, celle de la théorie véritable de la combustion, la démonstration de l'invariabilité du poids des corps dans leurs combinaisons, celle de la permanence des corps simples ou éléments véritables à travers la série indéfinie des métamorphoses, en un mot, l'ensemble des découvertes de Lavoisier et de ses contemporains, voilà les travaux qui ont établi la science sur ses bases actuelles. Ils ont donné à la chimie organique, aussi bien qu'à la chimie minérale, son fondement analytique définitif. En chimie organique, il fut démontré que les végétaux sont formés principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et que les animaux renferment les mêmes éléments et de plus de l'azote. Cette simplicité dans la composition élémentaire des êtres vivants est

d'autant plus frappante, que les mêmes éléments font également partie des substances minérales.

Mais la connaissance des éléments en chimie organique ne fournit que des données bien générales et bien insuffisantes, surtout si l'on se propose de refaire les combinaisons naturelles qui résultent de l'association des mêmes éléments. L'histoire de la science fournit à cet égard les preuves les plus décisives. En effet, tandis que la synthèse minérale résultait presque immédiatement, et dès le XVIIIe siècle, de la connaissance des éléments et de celle de leur proportion au sein des composés naturels, au contraire, la synthèse organique demeurait absolument impossible à cette époque, en raison de la difficulté plus grande et à peine encore soupçonnée du problème.

Avant l'époque qui nous occupe, les idées étaient bien loin d'être fixées sur les obstacles que présente la formation des matières organiques et sur les preuves par lesquelles on peut en démontrer la réalisation. Il suffira de dire, par exemple, que Glauber, au XVIIe siècle, croyait avoir réalisé la synthèse du vinaigre, en mêlant de l'acide vitriolique (sulfurique), de la crème de tartre et de l'eau (1). Dans un temps plus voisin de nous, c'est-à-dire dans la seconde moitié du XVIIIe siècle, Baumé s'imaginait avoir composé par voie de synthèse l'acide du borax, en abandonnant à l'air pendant un certain temps, dans un milieu humide, un mélange d'argile grise, de graisse et de fiente de vache récente (2). Comment s'étonner de semblables illusions, alors qu'on discutait si les acides végétaux sont tous les modifications d'un même acide, si l'acide saccharin (oxalique) préexiste dans le sucre qui le fournit sous l'influence de l'acide nitreux; alors que l'on regardait le sucre comme « un hépar végétal, où le principe huileux est rendu miscible à l'eau par un acide; » l'alcool comme formé d'une huile très-atténuée, intimement unie à de l'eau par l'intermédiaire d'un acide, et l'eau elle-même comme un corps simple, un élément? On peut affirmer qu'au XVIIIe siècle les bases de la science étaient si peu affermies, les analyses si

(1) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. I, p. 32; Paris, 1786.
(2) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. I, p. 51.

proportions élevées, les propriétés propres à isoler et à caractériser les corps si mal définis. Il lui eût été presque impossible de démontrer la réalité d'une synthèse organique, alors même qu'on eût réussi par hasard à la réaliser.

§ 2.

Cependant, vers la seconde moitié du XVIIIe siècle, les idées relatives aux matières organiques acquirent peu à peu une précision plus grande. Frappés par les contradictions observées entre les propriétés des produits d'une analyse et celles de la substance végétale ou animale analysée, les chimistes commencèrent à se préoccuper d'isoler dans leur état primitif les principes immédiats des végétaux. Tantôt, pour y parvenir, on profitait simplement du jeu des forces naturelles qui déterminent l'exsudation de matières spéciales, telles que le camphre, les gommes, le sucre, les résines, etc.; tantôt on rendait plus facile cette séparation spontanée par l'incision des cellules et des vaisseaux des plantes et par le concours d'une pression plus ou moins énergique; tantôt enfin on recourait à l'action des dissolvants neutres, tels que l'eau froide, l'eau chaude et l'alcool. Dans tous ces cas, on évitait soigneusement de faire intervenir, soit une température élevée, soit des agents chimiques puissants, capables de détruire l'arrangement primitif des principes immédiats dans les tissus organisés. Bref, on se proposait, pour la première fois, d'obtenir les principes immédiats tels qu'ils préexistent et avec les propriétés mêmes qu'ils possèdent à l'état isolé ou qui résultent de leur mélange dans les êtres vivants (1).

Un grand nombre de principes immédiats définis, les uns de nature acide, tels que les acides tartrique, oxalique, malique, citrique, lactique, urique, formique, gallique, benzoïque, etc.; les autres privés des propriétés acides, tels que l'urée, les sucres de canne et de lait, la cire des calculs bi-

---

(1) *Voir* relativement à l'historique de ces recherches sur les principes immédiats les articles publiés par M. Chevreul dans le *Journal des Savants* ([illegible]-1860). Rouelle le jeune contribua plus que personne peut-être à fixer l'idée des principes immédiats.

liaires (cholestérine), etc., furent successivement isolés et caractérisés dans le cours du XVIII[e] siècle (1).

Mais si l'existence des principes immédiats et les méthodes propres à les isoler sans altération furent dès lors connues d'une manière générale, cependant on ignora encore pendant bien des années l'art de les définir et d'en spécifier avec certitude l'individualité. Cette incertitude n'a rien de surprenant; elle était commune à la chimie tout entière. En effet, on méconnaissait alors en chimie organique, aussi bien qu'en chimie minérale, un fait fondamental, à savoir qu'un principe immédiat est toujours formé des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions définies, et qu'il est doué de propriétés constantes et caractéristiques. Aussi, dans les analyses et dans les Traités de la fin du XVIII[e] siècle, à côté de certains principes immédiats définis véritables, tels que ceux dénommés plus haut, on voit figurer une multitude d'autres prétendus principes immédiats, qui sont privés de toute propriété définie. On y trouve confondus sous une même dénomination les corps les plus dissemblables. Pour caractériser cet état de la science, il suffit de rappeler l'analyse du quinquina de Fourcroy, donnée alors comme modèle (2), et la liste des principes immédiats végétaux inscrite dans la *Philosophie chimique* du même auteur (3). Ce sont: la séve, le muqueux, le sucre, l'albumine végétale, les acides végétaux, l'extractif, le tannin, l'amidon, le glutineux, la matière colorante, l'huile fixe, la cire végétale, l'huile volatile, le camphre, la résine, la gomme-résine, le baume, le caoutchouc, le ligneux, le suber. « En séparant ces » vingt genres de composés d'un végétal, dit Fourcroy, on fait » son analyse très-exacte. » Cette liste est un curieux témoignage de l'état des opinions et du degré d'avancement de l'analyse organique immédiate jusqu'au commencement du XIX[e] siècle. En effet, il est difficile d'imaginer une méthode d'analyse aussi contraire aux idées exactes que nous avons

(1) *Voir* CHEVREUL, *Journal des Savants*; novembre 1858; p. 717. — Scheele est l'auteur de la découverte précise de la plupart des acides organiques cités plus haut.

(2) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. II, p. 279; Paris, 1792.

(3) FOURCROY, *Philosophie chimique*, p. 305; Paris, 1806.

aujourd'hui : dans l'énumération précédente, des principes immédiats véritables, tels que le camphre et l'amidon, se trouvent juxtaposés avec des mélanges compliqués et indéfinis, tels que la séve et l'extractif.

Mais, pour fixer avec exactitude ce qu'il faut entendre par les principes immédiats, il était nécessaire de connaître d'abord avec plus de précision qu'on ne pouvait le faire à cette époque la signification même de la combinaison chimique. Jusqu'alors les caractères de la combinaison étaient demeurés vagues et confondus avec ceux du simple mélange et de la dissolution. Aussi voit-on s'élever à cette époque plus d'une discussion singulière sur la nature propre de beaucoup de matières végétales, dont on avait d'abord admis l'existence comme principes distincts. C'est ainsi que Fourcroy et Vauquelin regardent en 1807 les acides formique et lactique comme de l'acide acétique impur, uni à des matières animales particulières; ils identifient également avec l'acide acétique l'acide contenu dans les eaux sûres des amidonniers. D'autres chimistes regardent l'acide malique comme résultant de l'union de l'acide acétique avec un corps extractiforme, et identifient l'acide succinique avec l'acide pyromucique, l'acide hippurique avec l'acide benzoïque, etc. Toutes ces confusions témoignent du vague et de l'incertitude qui régnaient à cette époque sur l'existence et les propriétés spécifiques des principes immédiats. Du reste, la même confusion existait en chimie minérale. Les découvertes qui l'ont dissipée tiennent de trop près au sujet qui nous occupe pour qu'il ne soit pas convenable de les rappeler brièvement.

Au commencement du XIX[e] siècle, deux opinions partageaient les esprits des chimistes. Les uns pensaient que les corps entrent en combinaison suivant des proportions progressives et indéfinies, comprises entre deux limites extrêmes. Dans certains cas particuliers, les composés peuvent être isolés par cristallisation, volatilisation, etc.; ils possèdent alors des propriétés constantes et une composition invariable. Mais cette [illegible] dans les phénomènes est due à la nature particulière des [illegible] qui déterminent la séparation des composés. Au contraire, dans le cas le plus général, les propriétés des composés varient d'une manière indéfinie et corrélativement à la varia-

bilité continue de leur composition. Telles étaient les opinions de Berthollet.

Au contraire, d'après Proust, tout corps susceptible d'être distingué par certaines propriétés spécifiques est constitué toujours par les mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions. Tantôt ces éléments donnent naissance à un composé unique et défini; tantôt ils engendrent plusieurs composés. Mais, dans le dernier cas, le poids de l'un des éléments demeurant constant dans ces divers composés, le poids de l'autre élément s'accroîtra par sauts brusques, en passant de l'un à l'autre; jamais il n'éprouvera une variation continue, indéfinie. Loin de là : tout composé compris entre ces deux limites définies sera un simple mélange, résoluble sans altération dans les composés fondamentaux. Voilà quelles étaient les théories contraires qui se disputaient le domaine de la science. Aujourd'hui la controverse est terminée; tout le monde s'accorde à regarder la seconde opinion comme la seule véritable : elle constitue la *loi des proportions définies.*

Sans insister davantage sur ce point, il suffira de dire que les théories atomiques de Dalton et de Wollaston ne tardèrent pas à mettre hors de doute la loi des proportions définies et à en préciser le caractère en la rattachant à une autre loi, celle des *proportions multiples.* En vertu de cette dernière loi, si deux éléments s'unissent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux demeurant constant, les poids de l'autre qui concourent à former les divers composés sont des multiples simples les uns des autres. A ces deux lois, on joignit presque aussitôt celle des *équivalents chimiques,* d'après laquelle les rapports des poids suivant lesquels deux corps simples s'unissent entre eux sont les mêmes que les rapports suivant lesquels ils s'unissent à tous les autres corps.

Ces trois lois capitales complétèrent l'édifice chimique fondé trente ans auparavant sur la conservation du poids et de la nature des corps simples dans toutes les réactions. De la chimie minérale, leur application passa à la chimie organique; elle donna aussitôt aux études analytiques une direction précise et une signification déterminée.

§ 4.

Deux genres de recherches furent dès lors entrepris. D'une part, on poursuivit l'étude analytique des substances végétales et animales, et leur résolution complète en un certain nombre de types ou principes immédiats, définis par des propriétés physiques et chimiques invariables. D'autre part, un principe immédiat défini étant donné, on chercha par quels procédés on pouvait en déterminer la composition, l'équivalent, la formule et, par une suite nécessaire, la fonction chimique. Pour bien comprendre la marche de la science, il est nécessaire de remarquer que ce double problème n'avait, jusqu'au XIXe siècle, aucune signification précise. On ne pouvait évidemment songer à le poser, tant que l'on avait admis qu'un même principe immédiat variait dans la proportion de ses éléments et dans la nature de ses propriétés.

Parlons d'abord de la résolution des matières organiques en principes immédiats. C'est le point de départ de toutes les recherches ultérieures. En effet, « la base de la chimie orga- » nique, » dit M. Chevreul, « est la définition précise des es- » pèces de principes immédiats qui constituent les végétaux et » les animaux (1). » « Toute étude des phénomènes des êtres » vivants, » dit encore le même auteur, « exige la définition » précise des principes immédiats qui constituent les tissus » et les liquides, siéges des phénomènes que l'on veut étu- » dier. » Ce qui caractérise ce nouveau point de vue, introduit dans la science par M. Chevreul, ce n'est point l'idée même des principes immédiats, en tant que matériaux préexistants des êtres formés par leur assemblage. Cette idée avait déjà cours dans la chimie organique. Mais l'objet fondamental, c'est la conception des principes immédiats, en tant que substances douées de propriétés physiques et chimiques définies, invariables. Voilà précisément ce qui autorise à envisager ces principes comme le terme extrême et la vraie base de l'analyse; voilà ce qui donne à leur étude un criterium exact, à savoir

(1) CHEVREUL, *Considérations sur l'Analyse organique*, p. 1; Paris, 1824. — *Traité de chimie anatomique* de MM. CH. ROBIN et VERDEIL, t. I; 1853.

l'impossibilité de séparer d'un principe immédiat plusieurs matières sans le dénaturer. Tant que cette idée si simple, et cependant si cachée, n'a pas été comprise et acceptée dans la science, la marche de la chimie organique est demeurée privée de toute base précise, et toujours incertaine. Les dissolutions et les mélanges avaient été perpétuellement confondus avec les combinaisons véritables. Jamais on n'avait songé à soumettre les produits obtenus par une première analyse à un système régulier d'épreuves, pour constater s'ils étaient constitués par une matière unique, ou bien si une analyse nouvelle pouvait en extraire plusieurs matières distinctes, sans changer leur nature.

Un semblable système d'épreuves raisonnées fut appliqué pour la première fois dans les *Recherches sur les corps gras d'origine animale* (1). Il repose essentiellement sur la méthode des lavages successifs, laquelle fournit à la fois un procédé de séparation, généralement inoffensif, et un contrôle précis des résultats obtenus dans cette séparation. Par suite de ces recherches, l'étude des huiles, des beurres et des graisses fut ramenée à des bases certaines et prit une clarté inattendue. Il est facile de reconnaître, au premier coup d'œil, que ces substances sont extrêmement dissemblables quant à la solubilité, à l'odeur, à la consistance, etc.; elles varient dans leurs propriétés par degrés successifs et, pour ainsi dire, continus. Elles sont pourtant formées par le mélange indéfini d'un petit nombre de principes définis, à savoir l'oléine, la margarine, la stéarine, la butyrine, la phocénine, etc. En se fondant sur les méthodes générales qui viennent d'être signalées, l'existence de ces divers principes fut établie, tantôt avec certitude et par une analyse complète, tantôt avec probabilité et par des inductions légitimes, fondées sur l'action graduelle des dissolvants.

Parmi ces résultats, il en est un qui mérite une attention toute particulière, et qui se rattache de la façon la plus directe aux études synthétiques. Il s'agit de la possibilité de représenter scientifiquement les variations indéfinies des propriétés des

(1) Les Mémoires de M. Chevreul sur les corps gras, publiés dans les *Annales de Chimie* depuis l'année 1813, ont été réunis en un volume sous le titre indiqué dans le texte ; Paris, 1823.

[illegible] à l'analyse. De prime abord, on croirait [illegible] correspondent à l'existence d'un nombre [illegible] de principes immédiats : il n'en est rien [illegible] concevoir que les corps naturels sont [illegible] petit nombre de principes immédiats, doués [illegible] de propriétés définies, mais mélangés en [illegible]. Une semblable conception simplifie sin- [illegible] des matières végétales et animales et lui [illegible] bien arrêté. De plus, elle permet de con- [illegible] de l'analyse par une épreuve démonstra- [illegible] doit pouvoir reproduire les propriétés de la [illegible] par la synthèse, c'est-à-dire en mélangeant [illegible] principes immédiats isolés par l'analyse. Voilà [illegible] vérifiés, par exemple, les résultats analytiques [illegible] corps gras naturels, et l'épreuve est devenue surtout [illegible] la synthèse des principes des corps gras [illegible] de les obtenir dans un état de pureté et [illegible]

SECTION III.

[illegible] ÉLÉMENTAIRE. — ÉQUIVALENT.

§ 1

[illegible] fondamentaux fixaient les idées sur [illegible] le but qu'elle devait se proposer [illegible] aux substances végétales et [illegible] travaux, la composition élé- [illegible] eux-mêmes; on apprenait à [illegible] établissait des relations pré- [illegible]. En joignant à ces trois [illegible] de l'isomérie, on aura passé [illegible] à définir l'analyse immédiate [illegible]

[illegible] élémentaire. La détermination

pondérale de la proportion des éléments contenus dans les matières organiques, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, parut tout d'abord offrir des difficultés exceptionnelles. En effet, trois de ces éléments sont gazeux et toutes leurs combinaisons binaires sont également volatiles ou gazeuses : cette circonstance suffit pour exclure presque toutes les méthodes analytiques usitées en chimie minérale. Cependant on est parvenu à effectuer l'analyse élémentaire des matières organiques à l'aide de méthodes simples et régulières, qui sont précisément celles dont nous nous servons aujourd'hui. Mais pour atteindre un semblable résultat, les chimistes les plus habiles ont dû y consacrer trente années d'efforts. Ce n'est point ici le lieu de retracer ces efforts successifs. Il suffira de dire que toutes les méthodes aboutissent à changer le carbone et l'hydrogène en composés binaires complétement oxydés, tels que l'eau et l'acide carbonique, et à recueillir l'azote, tantôt à l'état libre, tantôt sous forme d'ammoniaque.

Parmi les procédés d'analyse, les uns reposent sur les méthodes eudiométriques, imaginées par Volta au siècle dernier (1778) pour l'analyse du gaz des marais; les autres sont fondés sur l'emploi des agents comburants, tels que le bioxyde de plomb (1), le chlorate de potasse (2), l'oxyde de cuivre (3), etc. En même temps on a eu recours à des appareils diversement disposés. Ainsi, Berzelius imagina de placer le mélange de matière organique et de substance comburante dans un long tube horizontal destiné à rendre la combustion successive (1815) : nous avons conservé cette disposition. M. Liebig réussit à peser, dans l'appareil qui porte son nom, l'acide carbonique, jusque-là déterminé en volume (1831). Enfin MM. Will et Warrentrapp ont les premiers dosé sous forme d'ammoniaque l'azote des matières organiques (1842).

L'analyse élémentaire ne suffit point pour définir une substance au point de vue chimique; il faut encore connaître son équivalent et sa formule. Les règles relatives à la détermina-

(1) BERZELIUS.
(2) GAY-LUSSAC et THENARD.
(3) GAY-LUSSAC.

tion de l'équivalent sont les mêmes en chimie minérale et en chimie organique : elles consistent à combiner la substance examinée avec un corps dont l'équivalent est connu, particulièrement avec un oxyde ou avec un acide, et à déterminer les proportions pondérales des éléments de la combinaison et le rapport de l'oxygène contenu dans ses deux composants. Ces règles ont été posées tout d'abord en chimie organique par Berzelius, comme la suite naturelle de ses recherches fondamentales sur l'équivalent des substances minérales (1). C'est ainsi qu'il a établi la formule de plusieurs acides organiques, par l'analyse de leur sel plombique, et par la détermination du rapport qui existe entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base ; il a étendu la même méthode au sucre et aux matières neutres analogues. Enfin il a exprimé les résultats auxquels il était parvenu en chimie organique à l'aide des mêmes formules atomiques qu'il avait inventées pour la représentation symbolique des composés minéraux : on sait que l'usage de ces formules est devenu universel.

§ 2.

A côté des méthodes fondées sur la détermination pondérale des équivalents organiques, et parallèlement, se développait une méthode toute différente qui conduisait au même but, en s'appuyant sur un autre point de vue également capital. Cette méthode repose sur la loi de Gay-Lussac. D'après cette loi, découverte à l'époque qui nous occupe, les poids des corps simples et des corps composés, pris sous le même volume gazeux, sont proportionnels à leurs équivalents. D'où il suit que les rapports fondamentaux entre les poids des corps qui se combinent se retrouvent dans l'étude de leurs volumes gazeux : les relations équivalentes ainsi exprimées prennent une forme plus simple et plus saisissante. Dès 1815, Gay-Lussac appliquait sa loi à l'étude de la chimie organique. C'est ainsi qu'il put établir les relations qui existent entre l'alcool, l'éther et le gaz oléfiant, relations remarquables qui sont devenues l'une

(1) [illegible] et t. XCIV, p. 5; 1815.

des bases de la théorie de l'alcool et des éthers (1). A l'aide des mêmes considérations, Gay-Lussac représenta également les relations multiples qui existent entre les composés cyaniques (2) et la décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique durant la fermentation (3). Ces rapprochements sont fondamentaux, car c'est la première fois que les transformations des composés organiques ont été représentées par un système régulier de relations équivalentes : nos équations actuelles n'expriment pas autre chose.

Grâce aux progrès incessants des méthodes par lesquelles on effectuait l'analyse élémentaire des substances organiques (4) et la détermination du poids de leurs vapeurs (5), on vit bientôt les résultats expérimentaux s'étendre et se multiplier presque à l'infini : ces études ont pris, surtout depuis 1830, une impulsion qui ne s'est point ralentie. Un nombre immense de principes immédiats nouveaux furent découverts, caractérisés et analysés dans un court espace de temps ; leurs formules, établies d'abord avec hésitation et non sans quelques erreurs, ont acquis peu à peu un caractère presque absolu de netteté et de certitude. L'analyse de ces principes et celle des corps qui peuvent en dériver, les discussions et les découvertes auxquelles cette analyse a donné lieu ont ouvert à la chimie organique des voies nouvelles. D'un côté, le caractère alcalin de certains principes immédiats, aussi bien que le caractère acide des acides gras, ont commencé à fixer les idées sur les relations qui existent entre les fonctions de certains composés organiques et celles des composés minéraux. D'un autre côté, l'analyse et l'étude des corps gras neutres, celle des éthers, des essences, des carbures d'hydrogène, des matières colorantes, des sucres, ont mis en évidence les caractères propres que possèdent la plupart des composés organiques et les fonctions spéciales et sans analogue en chimie

(1) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 311 ; 1815.

(2) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 207 ; 1815.

(3) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 316 ; 1815.

(4) L'emploi de l'appareil de M. Liebig en particulier.

(5) Procédé de M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII, p. 342 ; 1826.

minérale qu'ils sont aptes à remplir. C'est là un champ immense qui s'étend chaque jour, et dont aujourd'hui même nous sommes encore fort éloignés d'apercevoir les limites.

§ 3.

Mais avant d'aller plus loin dans l'exposition de ces nouveaux résultats, il est nécessaire de s'arrêter un moment sur les phénomènes d'isomérie : ils jouent un rôle essentiel en chimie organique. En poursuivant l'étude analytique des principes immédiats, on reconnut, non sans étonnement, que la connaissance de la composition d'un principe et celle de son équivalent ne suffisent point pour le définir. Jusque-là on avait admis comme un axiome physique que l'identité de la composition implique l'identité des propriétés. Mais cette opinion fut renversée le jour où l'on découvrit des corps doués de la même composition et possédant cependant des propriétés différentes.

Le gaz de l'huile, découvert par Faraday en 1825, et le gaz oléfiant, c'est-à-dire deux gaz formés des mêmes éléments unis dans la même proportion, fournirent à cet égard un premier exemple tout à fait décisif. Néanmoins, le premier gaz étant deux fois aussi condensé que le second sous le même volume, l'anomalie parut moins surprenante. Mais de nouveaux faits, plus difficiles à expliquer, ne tardèrent pas à être observés, soit en chimie minérale, soit en chimie organique. On découvrit en effet deux oxydes d'étain, doués de la même composition avec des propriétés différentes, plusieurs acides phosphoriques, doués d'une capacité de saturation distincte ; on reconnut également que l'acide fulminique, l'acide cyanique, et, bientôt après, l'acide cyanurique, possédaient la même composition et la même capacité de saturation. Des résultats aussi éloignés de ceux que l'on était accoutumé à observer ne pouvaient être acceptés sans contestation ; aussi les faits précédents donnèrent lieu à des controverses prolongées. Leur interprétation n'était point encore fixée, lorsque Berzelius reconnut d'une manière certaine que l'acide tartrique et l'acide racémique possèdent la même composition, le même équiva-

lent, la même capacité de saturation. Ces deux acides fournissent deux séries de sels qui se répondent deux à deux et dont la composition est exactement la même.

Un fait aussi capital ne pouvait demeurer stérile entre les mains de Berzelius. Ce fut à cette occasion que le savant suédois formula l'ensemble des résultats connus à l'aide d'une même conception générale, exprimée par le mot d'*isomérie* (1831) (1) : les corps isomères sont ceux qui possèdent la même composition et le même équivalent. Bientôt Berzelius fut conduit à distinguer les corps *polymères*, qui possèdent la même composition, mais dont les équivalents sont multiples les uns des autres; et les corps *métamères*, doués de la même composition, du même équivalent, mais susceptibles d'être formés par l'union de composés binaires tout différents (2).

Ces distinctions essentielles prirent une nouvelle force par l'étude comparée de l'essence de térébenthine, de l'essence de citron et de leurs isomères (3); par celle des éthers méthyliques, métamères avec les éthers viniques (4); par l'examen de l'amidon, du ligneux et de la dextrine (5); par les recherches sur les produits chlorés isomères qui dérivent de l'éther chlorhydrique, d'une part, de la liqueur des Hollandais, d'autre part (6), etc.; enfin par les travaux relatifs à la symétrie optique et cristalline des acides tartriques (7). Les études récentes sur les glucoses isomériques, sur les divers sucres isomères avec le sucre de canne, sur les principes isomériques avec la

(1) *Jahresbericht von Berzelius* (pour 1830), traduction allemande, p. 44. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVI, p. 136; 1831.

(2) *Jahresbericht von Berzelius* (pour 1831), traduction allemande, p. 63.

(3) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. L, p. 237; 1832. — Soubeiran et Capitaine, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXVI, p. 1 et 64; 1840. — Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37; 1840. — Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 223; 1853; t. XXXIX, p. 5; 1853; t. XL, p. 5; 1854, et dans le présent ouvrage, chap. III du Livre IV.

(4) Dumas et Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 5, 1835.

(5) Biot et Persoz, cités p. LIX.

(6) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 353; 1839.

(7) Pasteur, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 442; 1848; et volumes suivants.

mannite, sur les alcools campholiques isomères, etc., ont encore étendu le domaine de l'isomérie (1).

SECTION IV.

ANALYSE PAR DÉCOMPOSITION GRADUELLE.

§ 1.

L'ensemble des résultats généraux qui précèdent a été acquis à la science dans l'intervalle renfermé depuis le commencement du XIXe siècle jusque vers 1830. En ce qui touche l'étude de la composition élémentaire et de l'équivalent, ces résultats suffisent pour fixer la conception analytique des matériaux des êtres vivants. En effet, à l'aide des méthodes déduites de ces premières découvertes, on peut isoler, définir les principes immédiats, et exécuter l'analyse d'une substance organique complexe, quelle qu'en soit l'origine. Ce n'est pas que toutes les matières organiques aient été encore définies par des analyses exactes. Loin de là, un très-grand nombre de produits végétaux et animaux sont à peu près inconnus. Mais l'état d'imperfection où cette analyse se trouve encore sur la plupart des points ne paraît point tenir à quelque vice radical dans les idées générales, mais simplement à l'extrême complication des matières naturelles, à l'imperfection de nos connaissances et au court espace de temps qui s'est écoulé depuis que le problème analytique a été conçu dans toute sa netteté.

Cependant ce n'est point la principale origine de l'état d'imperfection de la chimie organique. Alors même que l'analyse immédiate aurait reconnu et déterminé tous les principes naturels, la science serait encore fort éloignée d'avoir atteint le but qu'elle se propose. Pour pénétrer plus avant, elle a dû recourir à des méthodes d'une autre espèce. En effet, si les idées générales qui viennent d'être développées suffisent dans l'é-

(1) V. le Livre III et le Chapitre III du Livre IV.

tude analytique des principes immédiats naturels, elles sont au contraire radicalement impuissantes, toutes les fois qu'il s'agit de procéder par synthèse et de former les matières organiques au moyen des éléments; car elles ne fournissent presque aucun renseignement sur la nature des forces qui tiennent unis les éléments des principes organiques, ni sur les moyens par lesquels on pourra reconstituer ces principes. En chimie minerale, cette difficulté n'avait guère été aperçue, si ce n'est dans la reproduction artificielle d'un certain nombre de minéraux naturels. En général elle y est à peine sensible, parce que les éléments minéraux ne sont susceptibles que d'un petit nombre de combinaisons généralement très-stables et dès lors faciles à reproduire. En chimie organique, au contraire, les éléments sont peu nombreux, leurs composés sont très-multipliés, et la stabilité de ces composés est comprise dans des limites très-étroites de température et d'intensité des actions chimiques. Aussi la connaissance de la composition des principes organiques et même celle de leur formule sont tout à fait insuffisantes pour fournir les renseignements nécessaires, chaque fois qu'il s'agit d'opérer la formation artificielle de ces principes. On ne saurait guère y réussir en appliquant directement aux matières organiques les forces que les chimistes sont accoutumés à employer sans réserve en chimie minérale.

Pour venir à bout de cette difficulté, on a dû se conformer au procédé généralement suivi dans les sciences expérimentales, c'est-à-dire soumettre à une analyse plus développée et plus approfondie un problème trop compliqué pour être abordé du premier coup et sans intermédiaires. En un mot, on a établi une succession ménagée dans l'étude des phénomènes de décomposition. Au lieu de détruire d'un seul coup les substances organiques, et de les ramener tout d'abord aux corps élémentaires, on opère cette réduction d'une manière graduelle, en transformant ces substances en composés plus simples, et l'on descend ainsi par degrés, des principes complexes et mobiles formés sous l'influence de la vie, à des principes artificiels plus simples et plus stables; ces derniers deviennent à leur tour l'objet d'une nouvelle analyse semblable à la première, et fournissent des principes plus simples et plus stables; et l'on pour-

suit, jusqu'à ce qu'on arrive aux corps élémentaires. On a vu, par exemple, comment le ligneux et l'amidon pouvaient être ramenés graduellement à l'état de sucre, puis d'alcool, puis de gaz oléfiant, enfin parvenir à l'état final d'acide carbonique, d'eau, de carbone et d'oxygène. Le terme extrême de la destruction de toute matière organique se trouve ainsi atteint; mais il ne l'a été que par une gradation de décompositions savamment ménagées. C'est l'étude de cette suite de décompositions qui constitue une analyse nouvelle, plus délicate, plus approfondie, plus voisine de la constitution réelle des principes immédiats naturels que ne peut l'être la simple analyse élémentaire.

En poursuivant ainsi l'analyse de chaque principe immédiat envisagé isolément, les chimistes ont été conduits à des résultats d'un ordre plus étendu. En effet, la comparaison de tous les résultats obtenus dans les analyses particulières a révélé les lois générales de l'action des agents et des forces chimiques sur les principes organiques. Ce sont là des lois d'autant plus intéressantes, qu'elles résultent de l'étude de substances plus mobiles et plus altérables. Aussi leur application aux principes organiques a-t-elle conduit la science à des notions toutes nouvelles, principalement en ce qui touche la manifestation des affinités et la nature diverse des fonctions chimiques que ces mêmes principes peuvent remplir. Destinés à se trouver associés au sein des êtres vivants, et à concourir aux changements qui s'opèrent dans ces êtres, les principes organiques sont privés en général des affinités subites et puissantes des composés minéraux. Cependant leur mobilité est telle, qu'ils peuvent se prêter aisément aux métamorphoses les plus délicates et les plus variées. En raison de ce double caractère, les principes organiques offrent dans leurs propriétés quelque chose de spécifique qui les fait reconnaître à l'instant. Leurs affinités sont, pour ainsi dire, latentes, dissimulées; elles ne se manifestent que sous l'influence du temps, dans des conditions spéciales de milieu et de température, et le plus souvent avec fixation, ou séparation des éléments de l'eau, c'est-à-dire d'un composé aussi peu actif en apparence que la plupart des substances organiques elles-mêmes.

En résumé, les recherches analytiques fondées sur la dé-

composition successive des principes organiques peuvent être ramenées aux deux catégories suivantes : 1° étude des transformations successives qu'éprouve un principe isolé, lorsqu'il est soumis à l'action des diverses forces et agents chimiques; 2° détermination des lois qui président à ces transformations.

§ 2.

ANALYSE D'UN PRINCIPE ISOLÉ.

L'étude de la décomposition des matières organiques, poursuivie dans le but d'établir leur nature, ou, comme on dit aujourd'hui, leur constitution, n'est point un problème nouveau et récemment introduit dans la science. Les chimistes des siècles derniers, alors qu'ils tentaient d'effectuer l'analyse des matières végétales et animales par la distillation, ne se proposaient point un objet différent. Mais, dans leurs recherches, tous les genres d'analyses étaient confondus dans une même conception vague et incertaine. Privés de la notion précise des principes immédiats définis, ils confondaient l'analyse des matériaux organisés, opérée par voie de destruction, avec l'analyse opérée par simple séparation. Cependant leurs travaux ne sont pas sans embrasser quelque réalité : dans les relations qu'ils s'efforcent d'établir entre les produits de décomposition des principes définis qu'ils connaissaient alors, et ces principes eux-mêmes, on peut déjà retrouver certaines traces de nos opinions actuelles. Sans doute, lorsque les chimistes du XVIII[e] siècle admettent dans le sucre, dans le tartre, dans les corps gras (1), la préexistence des matières qu'on en retire par l'action du feu, ou même par celle de l'acide nitrique, la conclusion immédiate qu'ils tirent de leurs expériences est erronée; mais ils ont pourtant entrevu les liens nécessaires et caractéristiques qui existent entre un principe défini et les produits de sa décomposition.

Les découvertes de la chimie pneumatique ont fourni à ce

---

(1) *Encyclopédie méthodique, Chimie*, t. I, p. 269, 277, 286, 294, 315 et suiv.; Paris, 1786.

genre d'analyse des instruments nouveaux dont on trouve la première application dans les relations établies par Lavoisier entre le sucre, d'une part, et, d'autre part, l'alcool et l'acide carbonique, qui résultent de la fermentation du sucre (1). Mais cette application est encore bien imparfaite. Pour aller plus loin, pour reconnaître avec précision la marche et la méthode des recherches analytiques dont il s'agit, il était nécessaire de posséder des notions mieux déterminées relativement aux principes immédiats.

C'est dans les travaux où ces notions sont établies d'une manière complète, que l'on trouve le premier modèle exact de l'étude analytique d'une matière organique poursuivie par l'examen des décompositions successives. En effet, après avoir examiné et défini les principes immédiats naturels des corps gras d'origine animale, M. Chevreul les soumet à l'action des agents et des forces chimiques : alcalis, acides, agents d'oxydation, chaleur, influence du contact de l'air et des matières animales azotées, etc. Comparant l'effet de ces actions diverses exercées sur un même principe et les décompositions que le principe éprouve, il en déduit certaines conséquences générales relatives à la nature même des corps gras neutres; il tire ces conséquences d'un fait qui se retrouve dans presque toutes leurs métamorphoses, à savoir que les corps gras neutres sont résolubles, sous les influences les plus diverses, en deux principes distincts : un acide gras, d'espèce variable, d'une part, et, d'autre part, un principe constant, la glycérine. Ce sont les liens analytiques précis, ainsi établis entre les principes gras naturels et les produits de leur décomposition graduelle, qui ont conduit, dans ces dernières années, à en réaliser la synthèse au moyen des produits mêmes de leur décomposition (2).

Bientôt parurent d'autres travaux de moins longue haleine, mais fondés également sur l'examen des produits fournis par la décomposition graduelle des principes organiques. Tels sont, par exemple, l'étude comparée de l'acide oxalique et des produits de sa distillation (3), les travaux nombreux, mais

---

(1) Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. I, p. 139, 148, 2e édition, 1793.

(2) *Voir* le Livre III de cet ouvrage.

(3) Gay-Lussac, *Annales de Chimie*, 2e série, t. XLVI, p. 218; 1831.

moins complets, de Braconnot sur diverses substances organiques, les recherches sur les éthers, dont il sera question plus loin, etc. C'est surtout dans les expériences exécutées pendant les vingt-cinq dernières années, que l'on trouve de nouveaux exemples d'une longue suite de recherches systématiques relatives à l'analyse d'un principe naturel étudié par la voie des décompositions successives. Le détail de ces recherches comprendrait un nombre immense de travaux et de découvertes modernes. Sans nous y arrêter longuement, il suffira d'énumérer les suivantes comme les modèles les plus féconds.

Telles sont les expériences de MM. Liebig et Wöhler sur les transformations successives de l'acide urique, l'un des principes immédiats les plus importants de l'économie humaine (1); celles des mêmes savants sur l'amygdaline, principe naturel contenu dans les amandes amères et dont la décomposition fournit l'essence du même nom (2); celles de M. Liebig sur la créatine; les Mémoires de M. Piria sur la salicine, lesquels ont établi la nature de cette substance, manifesté ses rapports avec l'essence de reine des prés et réduit l'ensemble de ses métamorphoses à une relation analytique unique et générale (3); les observations de MM. Biot (4) et Persoz sur les changements successifs de la fécule; celles de M. Dubrunfaut sur le sucre de canne (5); les travaux de M. Fremy sur les matières grasses du cerveau (6); ceux de M. Erdmann sur les transformations des matières colorantes; l'examen des acides de la bile, par Demarçay (7) et par M. Strecker (8); les études analytiques de M. Dessaignes sur l'oxydation des acides tartrique et malique (9); les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 225; 1838.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIV, p. 185; 1837.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 257; 1845. *Voir* aussi les travaux antérieurs de Robiquet.

(4) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 437; 1835

(5) *Voir* le Livre III de cet ouvrage, t. II, p. 258.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 474; 1841.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 177; 1838.

(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie*; 1847-1849.

(9) *Comptes rendus*; 1854-1858

découvertes de M. Wertheim sur l'essence de moutarde, dont les résultats analytiques se trouvent aujourd'hui complétement confirmés par les épreuves synthétiques (1), etc., etc.,

§ 3.

LOIS GÉNÉRALES DES RÉACTIONS.

Au lieu d'envisager les phénomènes relatifs à un principe immédiat déterminé et de poursuivre isolément l'étude des transformations analytiques successives qu'il peut éprouver, on peut se placer à un point de vue plus étendu et chercher quels rapports généraux existent entre une série de principes immédiats et les produits de la décomposition de ces principes par tel ou tel agent déterminé. On établit ainsi les lois mêmes des réactions. Ce nouveau point de vue, plus vaste et plus fécond que le précédent, résulte précisément des mêmes travaux analytiques. C'est en généralisant par la pensée et par l'expérience les décompositions individuelles que l'on est conduit à formuler les lois dont il s'agit. Elles comprennent plusieurs ordres de phénomènes distincts qui se rangent sous les chefs suivants : 1° actions exercées par la chaleur et par l'électricité; 2° actions de contact et fermentations; 3° oxydation; 4° substitution.

1. *Chaleur.*

Les résultats les plus nets et les mieux définis relatifs à l'action de la chaleur ont été obtenus sur les acides organiques. Pendant longtemps la décomposition de ces acides par la chaleur est demeurée obscure. On se bornait à établir que, sous l'influence de la chaleur, les éléments se groupent en composés plus simples et plus stables, tels que l'eau, l'hydrogène, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le carbone même, les carbures d'hydrogène et diverses substances empyreumatiques à peu près inconnues. Tel était l'état de la science, il y a trente ans, lorsque deux groupes d'expériences sont venus jeter sur ces décompositions une lumière inattendue : les unes sont re-

---

(1) *Voir* le Livre II de cet ouvrage, p. 131.

latives aux acides peu oxygénés, les autres aux acides très-oxygénés. Elles établissent une relation simple et directe entre chaque acide et les produits de sa destruction. D'autres faits, observés depuis, conduisent à des conclusions plus générales encore, quoique moins précises. Énonçons successivement ces divers résultats.

1°. Étant donné un acide peu oxygéné, si on le soumet à l'action de la chaleur, après l'avoir uni avec une base puissante, il se scinde d'ordinaire sous cette influence en deux produits nettement définis : d'une part, un composé binaire simple et stable, l'acide carbonique, lequel demeure combiné avec la base qui en a déterminé la formation; d'autre part, un produit complémentaire, neutre et volatil : tantôt un carbure d'hydrogène, tantôt un principe oxygéné.

C'est l'étude de l'acide acétique et de l'acide benzoïque qui a conduit à ces relations fondamentales. On a reconnu d'abord que l'acide acétique, décomposé par la chaleur en présence d'une base puissante, se résout en acide carbonique, en eau et en *acétone*, principe volatil oxygéné (1), Plus tard, on découvrit une métamorphose encore plus simple, celle du même acide acétique en acide carbonique et en hydrogène protocarboné (2).

La dernière découverte pouvait être pressentie d'après les faits révélés depuis plusieurs années par l'étude de l'acide benzoïque. En effet, cet acide, distillé en présence d'une base, se sépare en acide carbonique et en benzine : les volumes de la benzine et de l'acide carbonique ainsi formés, pris à l'état gazeux, sont égaux et leur somme est double du volume gazeux de l'acide benzoïque générateur (3).

Les relations ainsi reconnues sont extrêmement générales et s'appliquent à un très-grand nombre de cas analogues. Observons d'ailleurs qu'elles expriment surtout, suivant une remarque assez fine de Berzelius, le rapport équivalent entre les corps pyrogénés et le principe organique dont ils dérivent. Mais

---

(1) LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIX, p. 199. — DUMAS, même Recueil, même volume, p. 210 ; 1832.

(2) PERSOZ, *Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire*, p. 527 ; 1839.

(3) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 46 ; 1833.

leur signification n'est point destinée à représenter le phénomène pondéral de la décomposition, attendu qu'il se forme en même temps divers produits secondaires.

2°. Les acides très-oxygénés, soumis à l'action analytique de la chaleur, donnent lieu à des corps pyrogénés produits par voie d'analyse, et dont la relation vis-à-vis des acides générateurs est du même ordre que celle qui vient d'être exposée. En effet, les acides suroxygénés se dédoublent sous l'influence de la chaleur, avec formation de composés binaires simples et stables, tels que l'eau et l'acide carbonique d'une part, et corrélativement, avec production d'acides pyrogénés volatils, plus simples, moins oxygénés que les acides générateurs. Ce dédoublement, pour être net, doit s'opérer sur les acides eux-mêmes, pris à l'état libre, et non sur leurs sels; il peut être effectué avec précision, si l'on ménage convenablement les conditions de l'expérience. Ainsi, par exemple, l'acide malique se résout en eau et acide maléique; l'acide gallique, en acide carbonique et acide pyrogallique; l'acide citrique, en eau et en acide aconitique, puis ce dernier, en acide carbonique et en acide citraconique, etc. Telles sont les lois de la *distillation blanche* des acides très-oxygénés : elles ont été établies par M. Pelouze en 1834 (1).

Ces diverses lois étant admises, on voit de suite quel intérêt présentent les relations analytiques définies qui existent entre un principe immédiat et les corps qu'il fournit sous l'influence de la chaleur, et comment des derniers corps on peut, jusqu'à un certain point, remonter par voie d'induction, jusqu'à la connaissance exacte de la constitution des principes immédiats naturels qui leur ont donné naissance.

3°. Dans ce qui précède nous avons surtout insisté sur la découverte d'une relation simple et facile à définir par une formule précise, entre un principe soumis à l'action de la chaleur et les produits de sa destruction. Mais ce n'est pas la seule relation intéressante que l'on ait observée en traitant par le feu les matières organiques. En effet, en étudiant avec attention ce genre de réactions, on a reconnu qu'il existe entre les prin-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 306; 1834.

cipes immédiats et les produits de leur décomposition certains rapports généraux d'un autre ordre, plus vagues à la vérité, mais pourtant d'une grande importance par leur généralité même. C'est dans l'étude des acides gras que ces rapports nouveaux ont été d'abord observés. Les acides gras, décomposés par la chaleur en présence d'une base, se comportent tout autrement que l'acide acétique et que l'acide benzoïque : ils n'éprouvent point un dédoublement simple et nettement défini. Tandis que leur oxygène demeure uni à une portion du carbone sous forme d'acide carbonique, l'hydrogène et le reste du carbone se dégagent, en formant une multitude de composés divers ; c'est entre les plus importants de ces composés qu'existe la relation dont il s'agit. En effet, on rencontre parmi eux une série de carbures d'hydrogène, analogues les uns aux autres et doués d'une composition remarquable. Ils sont tous formés par les mêmes éléments unis dans la même proportion, c'est-à-dire à équivalents égaux ; ce qui établit entre ces corps la principale différence, c'est qu'ils sont diversement condensés (1). Tous possèdent des propriétés chimiques et physiques, tantôt analogues, tantôt variables de l'un à l'autre, mais qui changent conformément à une gradation semblable à celle de leurs équivalents. Voilà une loi commune de composition digne d'un grand intérêt ; il est évident qu'elle établit un lien analytique défini, plus général que les précédents, et cependant très-net, entre les acides gras et leurs dérivés pyrogénés. Ce qui en augmente l'importance, c'est que cette loi ne représente pas un fait isolé dans l'étude des matières organiques. En effet, on a observé l'existence d'un lien analogue entre les résines, les essences, la houille, le bois même, et leurs dérivés pyrogénés. Tous ces corps, décomposés sous l'influence d'une température rouge, fournissent une nouvelle série de carbures d'hydrogène, savoir : la benzine, le benzoène, le cymène, etc. Or, dans l'étude de ces carbures, on a reconnu que les pro-

---

(1) *Voir* sur ce point : FARADAY, *Philos. Transact.*, p. 452 ; 1825. — FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e serie, t. LXV, p. 139 ; 1837. — CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 142 ; 1850. — HOFMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 161 ; 1851.

Voir aussi le Livre I du présent ouvrage.

priétés et les formules varient également d'une manière régulière : les formules s'accroissent à partir de la benzine, par des additions successives de carbone et d'hydrogène à équivalents égaux (1).

Ici trouve place une remarque essentielle dans l'histoire de la science. Jusqu'aux travaux contenus dans cet ouvrage, on avait regardé les carbures pyrogénés analogues au gaz oléfiant et à la benzine, et fournis, soit par les acides gras, soit par les essences et par les résines, comme toujours plus simples et moins condensés que les principes générateurs. Mais on exposera dans le Livre Ier des faits qui présentent une signification contraire et plus étendue.

II. *Électricité.*

La décomposition des principes organiques au moyen de l'électricité n'a fourni jusqu'ici que des résultats moins nombreux que ceux qui résultent de l'action de la chaleur. Les plus importants sont relatifs à la métamorphose de certains corps chlorés en corps hydrogénés sous l'influence électrolytique et à la décomposition par le courant voltaïque des sels formés par l'acide acétique et par les acides volatils analogues (2). Cette dernière décomposition est fort intéressante, car elle donne naissance à une nouvelle série de carbures d'hydrogène dont la formule est liée avec celle des acides décomposés par une relation très-régulière.

III. *Actions de contact.*

En dehors des phénomènes déterminés par le jeu direct des affinités, il existe toute une catégorie de transformations chimiques spéciales, provoquées par le contact de certaines substances qui ne se retrouvent point dans l'équation pondérale

---

(1) Pelletier et Walter, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 269; 1838. — Deville, même Recueil, 3e série, t. III, p. 168; 1841. — Mansfield, Researches on Coal tar, *Quarterly Journal of the Chem. Soc.*, t. I, p. 267; 1849. — Cahours, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 319; 1850.

(2) Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 153; 1845; et t. LXIX, p. 279; 1849.

de la transformation, et qui semblent ne pas entrer pour leur propre compte dans le cercle des métamorphoses. Ce sont les phénomènes de contact et les fermentations. L'analogie de cet ordre de faits avec les changements chimiques qui se produisent dans l'économie vivante leur donne un intérêt tout particulier. Ils trouvent ici leur place d'une manière d'autant plus naturelle, qu'ils concourent à augmenter le nombre des relations analytiques entre un produit et ses dérivés. On discutera avec détail dans le Livre IV le caractère véritable de ce nouveau genre d'actions. Quant à présent, on se bornera à rappeler brièvement les découvertes les plus importantes qui y sont relatives, particulièrement dans les études de chimie organique.

Les premiers phénomènes de contact qui aient été établis et interprétés avec certitude sont les décompositions de l'eau oxygénée sous l'influence du bioxyde de manganèse et de diverses autres substances (1). Depuis on a découvert en chimie minérale un grand nombre de faits analogues; entre les plus nets, on peut surtout citer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, provoquée par le platine, et les modifications isomériques que plusieurs corps simples, le soufre en particulier, éprouvent au contact de diverses substances. Parmi les phénomènes du même ordre en chimie organique (2), les plus essentiels qui aient été découverts concernent la formation de l'éther et celle du gaz oléfiant, aux dépens des éléments de l'alcool (3); les métamorphoses successives de la fécule (4) et des sucres sous l'influence des acides et des ferments (5); les transformations isomériques des carbures d'hydrogène, sous des influences du même ordre (6); enfin le dédoublement de

---

(1) THENARD; 1818. — *Voir* son *Traité de Chimie*, t. I, p. 479, 6e édition; 1834.

(2) BERZELIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 146; 1836.

(3) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 433; 1834; et 3e serie, t. VII, p. 25; 1843.

(4) BIOT et PERSOZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e serie, t. LII, p. 7[illegible]; 1833. — PAYEN et PERSOZ, même Recueil, t. LVI, p. 337; 1834.

(5) KIRCHOFF, *Journal de Physique, de Chimie, etc.*, t. LXXIV, p. [illegible]. BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, [illegible] série, t. XII, p. [illegible]

(6) DEVILLE, Etudes sur l'essence de térébenthine, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 37; 1840. — BERTHELOT, Action exercée par les acides, les chlorures, etc., sur l'essence de térébenthine, même Recueil, [illegible] série, t. XXXVIII, p. 40; 1853.

divers principes naturels en plusieurs corps distincts, avec fixation des éléments de l'eau.

Quant aux fermentations, elles comprennent des phénomènes connus depuis les temps les plus anciens. Les causes qui les provoquent paraissent analogues à celles qui donnent lieu aux actions de contact. Mais les controverses qui ont régné jusqu'à ce jour, sur le caractère véritable des fermentations, touchent de trop près à leur histoire même et au degré d'importance que l'on peut attribuer aux travaux dont ces phénomènes ont été l'objet; c'est pourquoi l'on croit devoir réserver, pour le Chapitre III du Livre IV, l'examen de ces phénomènes, et surtout la discussion des causes qui les provoquent.

IV. *Oxydation.*

L'étude des décompositions que les matières organiques éprouvent, sous l'influence des agents les plus répandus, avait été abordée avant les découvertes de la chimie pneumatique. Mais à cette époque la science était trop peu avancée pour que l'on pût arriver à des résultats définis. Les premières découvertes précises dans l'ordre de faits dont il s'agit sont contemporaines de la révolution générale opérée en chimie à la fin du XVIIIe siècle. La plupart reposent sur l'étude des phénomènes d'oxydation. C'est ainsi que Bergmann, en traitant le sucre par l'acide nitrique (1), découvrit l'acide saccharin; Scheele reconnut bientôt que cet acide est identique avec un acide naturel contenu dans divers végétaux, à savoir l'acide oxalique. Mais les idées étaient encore si peu précises, que Bergmann se demande si l'acide oxalique préexiste dans le sucre, avant la décomposition de ce dernier (2). Lavoisier lui-même, conformément aux opinions générales qu'il s'était formées relativement aux phénomènes d'oxydation, regarde le sucre comme un radical, et l'acide oxalique comme son oxyde (3).

Cette manière de voir de Lavoisier, et surtout les termes

(1) *Opuscules chimiques* de BERGMANN, traduction par M. de Morveau, t. I, p. 270; Dijon, 1780.

(2) Même ouvrage, t. I, p. 294.

(3) *Traité de Chimie*, 2e édition, t. I, p. 293 et 126; 1793.

dont il se sert pour l'exprimer, donnent lieu a quelques reflexions. Le mot radical, en particulier, n'a point cessé d'avoir cours dans la chimie : mais sa signification a changé à plusieurs reprises d'une maniere complete. De là plus d'un malentendu dans l'histoire de la science. Les mots *radical*, *base*, *etc.*, ne présentaient pas pour Lavoisier et ses contemporains le même sens que nous attachons aujourd'hui a ces dénominations. Le sens primitif est nettement indiqué par la phrase suivante : « Il faut donc distinguer dans tout acide la base acidifiable, à » laquelle M. de Morveau a donné le nom de radical, et le » principe acidifiant, c'est-à-dire l'oxygène (1). » Du reste, l'opinion d'après laquelle tout acide serait l'oxyde d'un radical combustible, a donné naissance à cette époque à diverses recherches sur l'oxydation des matières organiques ; c'est l'origine de la découverte des acides subérique (2) et camphorique (3). Mais, bien que cette opinion, si féconde en chimie minérale, ait rendu quelques services isolés en chimie organique, elle y a produit en même temps une multitude d'erreurs. En effet, la complexité des phénomènes et des combinaisons fut d'abord méconnue dans cette partie de la science, parce que l'on avait pensé qu'il était possible d'en ramener l'explication à des considérations aussi simples et aussi directes que celles qui suffisent à représenter la chimie minérale. C'est ainsi que l'on crut pouvoir changer aisément par voie d'oxydation les acides végétaux les uns dans les autres ; on crut prouver, par exemple, que « le » carbone et l'hydrogène donnent par un premier degré d'oxy- » génation de l'acide tartareux (tartrique), par un second, de » l'acide oxalique, par un troisième, de l'acide acétique (4). » Les mêmes opinions entraînèrent plus tard Fourcroy dans les erreurs les plus singulières sur les relations qui existent entre les graisses et les cires : il s'imagina que l'on pouvait former les cires par l'oxydation (5) des graisses, admettant ainsi entre

(1) Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. I, p. 69 ; 1793.
(2) Brugnatelli ; 1787.
(3) Kosegarten ; 1785.
(4) *Voir* Lavoisier, *Traité de Chimie*, t. I, p. 210 ; 1793.
(5) *Philosophie chimique*, 3e édition, p. 319 ; 1806 ; et *Système des Connaissances chimiques*, passim.

ces deux groupes de composés une relation hypothétique, qui était précisément l'inverse de la relation véritable.

Depuis cette époque, l'emploi des agents oxydants à l'égard des matières organiques a reçu une extension plus grande, en même temps que son caractère exact était reconnu et précisé par de nombreuses expériences. Signalons rapidement les résultats les plus généraux dans cet ordre de recherches. Les uns sont relatifs à la nature des agents d'oxydation; les autres, aux relations qui existent entre un principe immédiat et les produits de ses métamorphoses.

Pour fixer de l'oxygène sur les matières organiques, on a eu recours successivement à tous les principes aptes à céder de l'oxygène, tels que l'acide nitrique, les bioxydes de plomb et de manganèse, les acides chromique, iodique, permanganique, le chlore humide, etc. On a également étudié l'action de l'oxygène de l'air sur diverses substances organiques, surtout avec le concours de certaines influences qui l'exaltent, telles que celle du noir de platine (1) ou des alcalis (2). Enfin on a reconnu que les hydrates alcalins agissent comme agents d'oxydation directe. Cette action est des plus remarquables, soit par son mécanisme, soit par l'importance de ses applications. Elle a été d'abord signalée par Gay-Lussac, qui a montré comment elle détermine la formation de l'acide oxalique avec une multitude de principes très-divers (3). Son influence à l'égard de l'acide acétique et de l'acétone a été précisée par M. Persoz. MM. Dumas et Stas ont montré comment elle change les alcools en acides correspondants (4).

En comparant les résultats généraux des expériences précédentes, on a été conduit à préciser la relation qui existe entre les principes organiques et les produits de leur oxydation. Cette relation est en partie conforme aux opinions de la fin du XVIII[e] siècle. En général, l'oxydation tend à acidifier les principes organiques. Ainsi, par exemple, elle change l'alcool en

---

(1) DÖBEREINER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. XXIV, p. 91; 1823.

(2) CHEVREUL, *Mémoires du Muséum*, p. 367; 1825.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. XLI, p. 398; 1829.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. LXXIII, p. 115; 1840.



aldéhyde, puis l'aldéhyde en acide acétique (1) : cette succession particulière est devenue le type d'une multitude de réactions analogues.

Mais une telle oxydation ne borne pas ses effets à fixer de l'oxygène sur le principe qui s'acidifie : le dernier corps peut en même temps perdre de l'hydrogène et même du carbone. Dans le second cas, la différence qui existe entre le principe primitif et les produits de son oxydation est évidemment plus grande que dans le premier; elle l'est d'autant plus, qu'un même principe, en s'oxydant ainsi, donne généralement naissance à plusieurs corps nouveaux simultanément, tous plus simples que le principe dont ils dérivent. Cependant, entre ces substances multiples on a découvert une relation générale d'un grand intérêt. Elle a été observée d'abord en étudiant les métamorphoses que les matières grasses éprouvent sous l'influence oxydante de l'acide nitrique. Établie par les travaux de Laurent (2), et développée depuis par un grand nombre d'autres chimistes (3), cette loi forme l'une des bases de la classification actuellement suivie en chimie organique.

Voici en quoi consiste la relation générale dont il s'agit. Si l'on soumet un acide gras, l'acide oléique par exemple, à l'action de l'acide nitrique, on obtient simultanément un grand nombre d'acides, les uns volatils, les autres fixes, tous représentés par des formules plus simples que la matière primitive. Les principaux acides volatils sont les acides caprique, caprylique, œnanthylique, caproïque, valérique, butyrique, propionique, acétique. Or tous ces acides, et c'est là le point capital, tous ces acides, dis-je, peuvent être représentés dans leur composition et dans leur formule par une proportion constante d'oxygène, combinée avec un même carbure d'hydrogène, plus ou moins condensé. Pour passer de l'un quelconque de ces acides à l'acide qui le suit, il suffit de retrancher de la formule du premier corps 2 équivalents de carbone et

---

(1) DÖBEREINER, dans *Gmelin Handb. der Chemie*, t. IV, p. 611; 1848. — LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 289; 1835.

(2) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 177; 1837.

(3) REDTENBACHER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41; 1846. — GUCKELBERGER, même Recueil, t. LXIV, p. 39; 1847, etc.

ces deux groupes de composés une relation hypothétique, qui était précisément l'inverse de la relation véritable.

Depuis cette époque, l'emploi des agents oxydants à l'égard des matières organiques a reçu une extension plus grande, en même temps que son caractère exact était reconnu et précisé par de nombreuses expériences. Signalons rapidement les résultats les plus généraux dans cet ordre de recherches. Les uns sont relatifs à la nature des agents d'oxydation; les autres, aux relations qui existent entre un principe immédiat et les produits de ses métamorphoses.

Pour fixer de l'oxygène sur les matières organiques, on a eu recours successivement à tous les principes aptes à céder de l'oxygène, tels que l'acide nitrique, les bioxydes de plomb et de manganèse, les acides chromique, iodique, permanganique, le chlore humide, etc. On a également étudié l'action de l'oxygène de l'air sur diverses substances organiques, surtout avec le concours de certaines influences qui l'exaltent, telles que celle du noir de platine (1) ou des alcalis (2). Enfin on a reconnu que les hydrates alcalins agissent comme agents d'oxydation directe. Cette action est des plus remarquables, soit par son mécanisme, soit par l'importance de ses applications. Elle a été d'abord signalée par Gay-Lussac, qui a montré comment elle détermine la formation de l'acide oxalique avec une multitude de principes très-divers (3). Son influence à l'égard de l'acide acétique et de l'acétone a été précisée par M. Persoz. MM. Dumas et Stas ont montré comment elle change les alcools en acides correspondants (4).

En comparant les résultats généraux des expériences précédentes, on a été conduit à préciser la relation qui existe entre les principes organiques et les produits de leur oxydation. Cette relation est en partie conforme aux opinions de la fin du XVIIIe siècle. En général, l'oxydation tend à acidifier les principes organiques. Ainsi, par exemple, elle change l'alcool en

---

(1) DÖBEREINER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIV, p. 91; 1823.

(2) CHEVREUL, *Mémoires du Muséum*, p. 367; 1825.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 398; 1829.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 115; 1840.



aldéhyde, puis l'aldéhyde en acide acétique (1) : cette succession particulière est devenue le type d'une multitude de réactions analogues.

Mais une telle oxydation ne borne pas ses effets à fixer de l'oxygène sur le principe qui s'acidifie : le dernier corps peut en même temps perdre de l'hydrogène et même du carbone. Dans le second cas, la différence qui existe entre le principe primitif et les produits de son oxydation est évidemment plus grande que dans le premier ; elle l'est d'autant plus, qu'un même principe, en s'oxydant ainsi, donne généralement naissance à plusieurs corps nouveaux simultanément, tous plus simples que le principe dont ils dérivent. Cependant, entre ces substances multiples on a découvert une relation générale d'un grand intérêt. Elle a été observée d'abord en étudiant les métamorphoses que les matières grasses éprouvent sous l'influence oxydante de l'acide nitrique. Établie par les travaux de Laurent (2), et développée depuis par un grand nombre d'autres chimistes (3), cette loi forme l'une des bases de la classification actuellement suivie en chimie organique.

Voici en quoi consiste la relation générale dont il s'agit. Si l'on soumet un acide gras, l'acide oléique par exemple, à l'action de l'acide nitrique, on obtient simultanément un grand nombre d'acides, les uns volatils, les autres fixes, tous représentés par des formules plus simples que la matière primitive. Les principaux acides volatils sont les acides caprique, caprylique, œnanthylique, caproïque, valérique, butyrique, propionique, acétique. Or tous ces acides, et c'est là le point capital, tous ces acides, dis-je, peuvent être représentés dans leur composition et dans leur formule par une proportion constante d'oxygène, combinée avec un même carbure d'hydrogène, plus ou moins condensé. Pour passer de l'un quelconque de ces acides à l'acide qui le suit, il suffit de retrancher de la formule du premier corps 2 équivalents de carbone et

---

(1) Döbereiner, dans *Gmelin Handb. der Chemie*, t. IV, p. 611 ; 1848. — Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 289 ; 1835.

(2) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 177 ; 1837.

(3) Redtenbacher, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41 ; 1846. — Guckelberger, même Recueil, t. LXIV, p. 39 ; 1847, etc.

2 équivalents d'hydrogène, ou un même multiple de ces nombres. Tous ces acides sont extrêmement analogues; ils jouissent de propriétés physiques qui varient de l'un à l'autre, avec une régularité correspondante à celle de leurs formules; leurs équivalents occupent le même volume gazeux. Enfin, pour compléter les rapprochements entre ces corps compris dans une même série générale, il suffira de dire qu'en oxydant l'un d'eux on peut obtenir successivement tous ceux dont la formule est plus simple.

Venons maintenant aux acides fixes formés en même temps : ce sont les acides subérique, pimélique, adipique, succinique, oxalique. Tous ces acides sont plus simples que l'acide oléique primitif et présentent entre eux des relations analogues aux précédentes; ils forment une série générale, parallèle à la série des acides volatils. En effet, à chacun des acides volatils de la première série répond dans la seconde un acide fixe qui renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins et 4 équivalents d'oxygène de plus. Ces acides fixes, pris deux à deux, offrent entre eux la même différence constante qui existe entre les acides volatils : leurs propriétés physiques et chimiques varient de l'un à l'autre, avec la même régularité que leurs formules.

Des résultats analogues ont été observés dans l'étude des produits de l'oxydation de beaucoup d'autres substances organiques. L'albumine, par exemple, fournit la même série d'acides volatils. Dans cette circonstance, les produits sont plus variés encore, sans cependant cesser d'être moins compliqués que l'albumine; tous sont compris dans la même loi générale que les précédents. En effet, non-seulement on a obtenu les acides volatils signalés ci-dessus, mais en même temps on a formé une série d'aldéhydes, correspondants terme pour terme à chacun des acides volatils.

D'après l'ensemble de ces résultats, on voit que la destruction, la combustion d'un grand nombre de matières organiques s'opère suivant une gradation symétrique et donne lieu à des composés nouveaux, plus simples que leurs générateurs, et, de plus, distribués suivant des séries régulières. En généralisant ces premiers résultats, de façon à comprendre dans des séries semblables tous les principes naturels et artificiels, de-

puis les plus compliqués, matières premières des oxydations, jusqu'aux plus simples, produits successifs de l'oxydation des précédents, les chimistes se sont trouvés conduits, il y a vingt ans environ, à disposer tous les composés organiques suivant une échelle régulière dite *de combustion*.

Arrêtons-nous un moment sur cette idée : elle a joué un grand rôle dans l'histoire de la science, et elle a été pendant longtemps le point de départ des recherches et l'origine de la reproduction artificielle de beaucoup de principes naturels. Voici ce que Gerhardt écrivait, en formulant cette conception avec plus de netteté qu'on ne l'avait fait avant lui : « Les deux » extrémités de cette échelle sont occupées d'une part, au som- » met, par la matière cérébrale, l'albumine, la fibrine et les » autres substances plus complexes, et d'autre part, au pied, » par l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque... Une infinité » d'échelons occupent l'intervalle...; le chimiste, en appliquant » les réactifs de combustion aux substances placées dans les » échelons supérieurs, descend l'échelle, c'est-à-dire qu'il » simplifie peu à peu ces substances en brûlant successive- » ment une partie de leur carbone et de leur hydrogène (1). » Pour préciser davantage, si l'on compare les termes successifs de cette combustion ménagée, on reconnaît qu'ils se répètent, pour ainsi dire, les uns les autres au point de vue de leur composition, de leurs propriétés et de leur mode de formation. On vient d'établir qu'il en est ainsi pour la série des acides volatils, analogues à l'acide acétique; pour la série des acides fixes, analogues à l'acide oxalique ; pour la série des aldéhydes; pour la série des carbures d'hydrogène, analogues au gaz oléfiant; pour la série des carbures d'hydrogène, analogues à la benzine, etc. Tous ces corps diffèrent deux à deux, dans chaque série, par une quantité constante de carbone et d'hydrogène. C'est par ces rapprochements généraux, fondés sur l'analyse organique, que l'on est arrivé à donner un sens défini à la conception de l'échelle de combustion signalée tout à l'heure ; telle est l'origine des séries homologues sur lesquelles repose la classification de Gerhardt.

---

(1) GERHARDT, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 21 ; 1844.

V. *Substitutions.*

Quelles que soient les ressources que la chimie puisse tirer des phénomènes d'oxydation, ces phénomènes sont cependant insuffisants pour donner une idée analytique complète de la constitution des principes organiques, et pour permettre de les transformer à volonté, même en les simplifiant. C'est pourquoi l'on a dû recourir à de nouveaux agents, et faire concourir au but que l'on se proposait d'atteindre, non-seulement les affinités de l'oxygène, mais aussi les affinités diverses de tous les corps simples dont dispose la chimie minérale. Ce nouvel ordre de recherches a joué un rôle essentiel dans le développement de la science. Il repose sur la mise en œuvre d'artifices très-remarquables. Lorsqu'on se propose d'enlever à un principe organique quelqu'un de ses éléments, à savoir le carbone, l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote, ce n'est point en général en traitant directement ce principe par un corps simple actif, tel que le phosphore, le potassium, le chlore, etc., que l'on réussit à atteindre le but. A la vérité, quelques chimistes ont dirigé leurs essais dans ce sens à l'origine ; mais on a reconnu aussitôt que les principes organiques sont presque toujours trop altérables pour que l'on puisse ainsi réussir à changer du premier coup leur composition, suivant un sens prévu d'avance et par des actions simples et directes. Cependant on n'a point renoncé à tirer parti des affinités puissantes des éléments qui viennent d'être cités ; mais, pour y parvenir, il a fallu agir par voie indirecte et traverser deux ordres de réactions successives. On a commencé par faire entrer les éléments actifs en combinaison avec les principes organiques, et l'on a formé d'abord des principes artificiels qui renferment du chlore, du brome, du phosphore, du potassium, des métaux même, parmi leurs éléments. Ce premier résultat atteint, il a été facile d'aller plus loin : il a suffi de soumettre les nouveaux composés à des réactions d'un autre genre, fondées sur les propriétés actives des corps simples, ainsi introduits dans les composés organiques et devenus solidaires des éléments normaux de ces composés. En effet, les corps simples dont il s'agit conservent en partie l'énergie

de leurs affinités caractéristiques dans les combinaisons organiques qu'ils concourent à former; ils se prêtent dès lors à des métamorphoses plus faciles, plus variées, opérées à une température plus basse, que celles dont les principes primitifs auraient été susceptibles. Ainsi a été créée, principalement depuis trente années, une chimie spéciale, fondée sur l'étude des êtres artificiels que l'on produit en unissant les divers corps simples de la chimie minérale avec les principes organiques naturels.

Dans cette nouvelle chimie, les résultats fondamentaux sont relatifs à l'introduction du chlore et des éléments halogènes, à celle du soufre, à celle du phosphore, des métaux, au sein des principes organiques.

Commençons par les composés chlorés : ce sont les plus intéressants. La formation des composés organiques qui renferment du chlore parmi leurs éléments est déjà ancienne dans la science : elle remonte à la production de l'éther chlorhydrique (1), à celle de la liqueur des Hollandais (2), du chlorure de cyanogène (3), enfin du chlorhydrate d'essence de térébenthine (4). Mais ce sont surtout les recherches de M. Faraday (5) sur la transformation de la liqueur des Hollandais en un chlorure de carbone tel, que « pour chaque volume de chlore qui » se combine, il se sépare un égal volume d'hydrogène, » et celles de MM. Liebig et Wöhler, relatives au chlorure benzoïque (6), qui ont commencé à diriger les travaux des chimistes vers l'étude de ce genre de composés. Les dernières recherches offrent une grande importance historique, en raison de la généralité et de la fécondité des résultats dont elles ont fourni le modèle et le point de départ. En voici le résumé.

L'essence d'amandes amères, soumise à l'action du chlore, perd un équivalent d'hydrogène qui se sépare sous forme d'acide chlorhydrique, et gagne à la place un équivalent de

---

(1) Découvert au XVIIIe siècle; mais sa nature véritable a été établie seulement par les travaux de THENARD et de GEHLEN.

(2) 1795.

(3) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 208; 1815.

(4) Improprement appelé camphre artificiel.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVIII, p. 48 et 53; 1821.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 286; 1832.

chlore. Le chlorure organique ainsi obtenu peut agir à son tour sur un grand nombre de corps et fournir de nouveaux composés. En présence de l'eau, par exemple, il se décompose; le chlore qu'il renferme se porte sur l'hydrogène de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène naissant de cette même eau se combine à la substance organique dans une proportion équivalente avec celle du chlore éliminé; d'où résulte une substance identique avec l'acide benzoïque. Ce n'est pas tout : le même chlorure, agissant sur un bromure, un iodure, un cyanure, un sulfure métallique, perd son chlore, qui s'unit au métal, et gagne à la place un poids équivalent de brome, d'iode, de cyanogène, de soufre, etc., de façon à constituer toute une série de composés organiques; ces corps présentent entre eux, et à l'égard de l'essence primitive, les mêmes relations qui existent, en chimie minérale, entre un bromure, un iodure, un cyanure, un sulfure, un chlorure, un oxyde et un hydrure correspondants. Un si bel ensemble de découvertes jetait une lumière inattendue sur l'action que les corps simples exercent à l'égard des matières organiques. Il en sortit une théorie générale qui a joué un grand rôle dans l'histoire de la science. En effet, MM. Liebig et Wöhler ont assimilé l'ensemble des éléments (carbone, hydrogène et oxygène), unis au chlore, à l'oxygène, etc., dans tous ces composés, à un radical simple véritable; ils ont désigné ce radical composé sous le nom de *benzoïle*. L'essence d'amandes amères est devenue l'*hydrure de benzoïle*; ses dérivés, le *chlorure de benzoïle*, le *bromure de benzoïle*; l'acide benzoïque lui-même a pris le nom d'*oxyde de benzoïle*. Sans discuter ici le caractère véritable de cette interprétation symbolique, il suffira de dire qu'elle résume d'une manière très-élégante les faits dont elle est sortie. Une multitude de composés organiques sont entrés depuis dans les mêmes moules généraux.

Tandis que les travaux précédents appelaient l'attention des chimistes sur les analogies des réactions de la chimie organique avec celles de la chimie minérale, un nouveau point de vue, encore plus étendu, prenait place dans la science. Revenant sur la signification des mêmes phénomènes, M. Dumas s'attacha surtout à discuter l'échange qui a lieu entre l'hydrogène d'une part, et les autres éléments, chlore, brome, soufre,

oxygène d'autre part. Il parvint ainsi à généraliser les observations de Gay-Lussac, celles de MM. Liebig et Wöhler et celles de M. Faraday dans un énoncé singulièrement fécond et qui a suscité le développement d'une multitude de découvertes: c'est la théorie des substitutions. Elle consistait à l'origine dans les trois règles suivantes (1) :

« 1°. Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome ou d'iode, ou un demi-atome d'oxygène; »

« 2°. Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'observe sans modification; »

« 3°. Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et, à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment. »

La première règle est surtout fondamentale : c'est celle qui offre le sens le plus précis et le plus conforme à l'expérience; car elle a servi de guide assuré à presque tous les expérimentateurs qui ont étudié depuis l'action du chlore sur les matières organiques.

Laurent la développa d'abord, et en fixa complétement le sens par ses recherches relatives à l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène, sur la naphtaline en particulier. Ses travaux, poursuivis pendant plus de dix années, donnèrent naissance à une multitude de composés nouveaux, liés entre eux et avec le carbure primitif par des relations régulières. Ces relations vont même plus loin que les formules; elles ont pris un sens plus profond par les rapprochements que l'on a établis entre les propriétés physiques et chimiques du composé primitif et celles de ses dérivés chlorés. En effet, les propriétés chimiques, aussi bien que la fonction acide, neutre ou alcaline des composés chlorés, sont en général extrêmement analogues à celles du corps primitif; les réactions, les dédoublements s'effectuent d'ordinaire conformément aux mêmes équations.

---

(1) Dumas, *Traité de Chimie*, t. V, p. 99; 1835.

Bien plus, les propriétés physiques, telles que l'aspect, la couleur, la dureté, la pesanteur spécifique, la solubilité, les points de fusion et d'ébullition, les formes cristallines, sont liées entre elles de la manière la plus intime; le plus souvent ces propriétés varient par degrés progressifs et réguliers, en passant du composé hydrogéné fondamental à la série des composés chlorés qui peuvent résulter de sa métamorphose (1). Ces analogies, signalées d'abord par les travaux de Laurent à l'attention des chimistes, développées et confirmées depuis par tous les travaux qui se sont succédé, sont tellement étroites, tellement frappantes, que Laurent avait cru pouvoir en conclure l'identité, dans de tels composés, du rôle chimique du chlore et de l'hydrogène. Cette identité est devenue le point de départ des théories mal définies que l'on a désignées sous le nom de *chimie unitaire*. Mais on montrera ailleurs (2) que les faits précédents ne comportent pas d'une manière nécessaire une telle interprétation; elle est en contradiction avec les rôles électro-chimiques opposés que remplissent le chlore et l'hydrogène. Tous les faits peuvent être interprétés, sans changer ni les principes généraux qui règlent tous les phénomènes chimiques, ni le sens régulier des forces qui président à l'accomplissement de ces mêmes phénomènes.

Quoi qu'il en soit de ces opinions, combattues avec persistance par Berzelius (3), et qui ne paraissent point destinées à rester dans la science, les travaux de Laurent et ceux des chimistes venus après lui ont fourni à la théorie des substitutions une base précise et définie; ils en ont fixé la signification propre, entièrement distincte de la simple relation équivalente qui peut se rencontrer ou faire défaut entre un corps hydrogéné et les dérivés chlorés correspondants. Presque tous les chimistes contemporains ont concouru à l'étude des composés chlorés formés par substitution. Il suffira de citer ici les travaux classiques de M. Regnault sur la liqueur des Hollan-

---

(1) *Voir* les travaux de LAURENT sur la naphtaline, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, dans les *Comptes rendus* et dans la *Revue scientifique*, depuis 1832.

(2) T. II, p. 497.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 137; 1839; et, passim, *Annuaires* de BERZELIUS.

dais, sur les éthers chlorhydriques de l'alcool et de l'esprit-de-bois (1) et sur les éthers hydriques (2); ceux de M. Dumas sur le chloroforme et les corps analogues (3), puis sur l'acide chloracétique, si analogue avec l'acide acétique (4); ceux de M. Malaguti (5) sur la chloruration de l'éther ordinaire et des éthers à oxacides; les expériences de M. Cahours (6) sur les essences oxygénées, sur les acides aromatiques et sur la substitution du chlore à l'oxygène opérée au moyen du perchlorure de phosphore (7); les recherches de M. Hofmann (8) sur la substitution de l'hydrogène par le chlore, par le brome, etc., dans l'aniline, avec conservation du caractère alcalin fondamental de cette substance; les expériences de MM. Melsens, Kolbe et Berthelot sur la substitution réciproque du chlore par l'hydrogène (9), etc.

Venons maintenant aux combinaisons qui renferment d'autres éléments que le chlore. Les travaux relatifs à la formation artificielle des composés sulfurés présentent à cet égard un intérêt particulier, parce que plusieurs d'entre eux se rencontrent dans la nature, comme en témoignent l'existence des essences d'ail, de moutarde, etc., dans le règne végétal; celle de l'albumine, de la taurine, de la cystine, de l'acide sulfoglycérique, dans le règne animal. On trouve le premier exemple de ces travaux dans la formation du sulfure de carbone, composé presque minéral. Les discussions prolongées qui ont régné sur la nature de cette substance, au commencement du XIXe siècle, présentent quelque intérêt historique, comme

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 308; 1835; t. LXIX, p. 151; 1838; t. LXXI, p. 355; 1839.

(2) Même Recueil, 2e série, t. LXXI, p. 377; 1839.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 115; 1834.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 75; 1840.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 338; 1839; 3e série, t. XVI, p. 5; 1846.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. Depuis 1840.

(7) DUMAS et PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 14; 1836. — CAHOURS, même Recueil, 3e série, t. XXIII, p. 334; 1848.

(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1; 1845.

(9) MELSENS, *Comptes rendus*, t. XIV, p. 114; 1842; et t. XXI, p. 81; 1845. — KOLBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 164; 1845. — BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 48; 1857.

témoignant de l'imperfection des procédés analytiques employés à cette époque. Depuis lors, on a appris à former des composés sulfurés par des méthodes plus générales. Tels sont, par exemple, le sulfure benzoïque, cité plus haut, et l'alcool sulfuré ou mercaptan (1), tous deux devenus les types d'un grand nombre de composés semblables. L'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques a fourni également de nombreux composés sulfurés, mais d'un ordre tout différent. Tel est l'acide sulfovinique, produit par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'alcool; c'est le premier exemple de ce genre de combinaisons; tels sont encore l'acide qui résulte de l'union de l'acide sulfurique avec la naphtaline (2) et les composés neutres formés par la combinaison du même acide avec l'esprit-de-bois et avec la benzine. A la suite de ces découvertes, on n'a guère tardé à reconnaître que l'acide sulfurique, hydraté ou anhydre, peut s'unir avec presque toutes les matières organiques : acides, alcalis, carbures, alcools, aldéhydes, matières neutres diverses, etc.

Pour compléter cet historique de l'introduction des corps simples au sein des combinaisons organiques, il resterait à exposer la formation des composés qui renferment de l'azote, du phosphore, des métaux, etc.; mais cette formation se rattache si étroitement aux fonctions diverses remplies par ces composés, qu'il paraît préférable d'en renvoyer plus loin l'étude. Bornons-nous à citer dès à présent la découverte des composés nitrés dérivés des carbures d'hydrogène et autres corps par l'action de l'acide nitrique (3), et celle des combinaisons nitriques de l'amidon, du coton, du ligneux et des matières sucrées, dont les propriétés détonantes excitèrent si vivement l'attention, il y a douze années (4).

---

(1) ZEISE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 87; 1834.

(2) FARADAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 164; 1827.

(3) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 85 et 91; 1834; — LAURENT, même Recueil, 2e série, t. LIX, p. 376; 1835.

Voir en outre ce qui est dit plus bas sur l'*amer* de WELTER, p. LXXXVI.

(4) PELOUZE, *Comptes rendus*, t. VII, p. 713; 1838. — SCHONBEIN, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 678; 1846; et les travaux de divers savants, même Recueil, t. XXIII, et XXIV, *passim*.

Après avoir montré comment on a réussi à introduire le chlorure et divers autres éléments actifs au sein des composés organiques, nous ne saurions quitter ce sujet sans dire quelques mots de l'emploi des corps ainsi obtenus pour réaliser de nouvelles formations. Pour nous borner à la plus essentielle de ces applications, il suffira de rappeler comment, par l'introduction, dans deux composés distincts, d'éléments minéraux doués d'affinités puissantes et antagonistes, on peut provoquer entre ces deux composés une double décomposition : les deux éléments minéraux se séparent sous la forme d'un composé stable, également minéral, tandis que les deux composés organiques demeurent combinés. Cette méthode des doubles décompositions, appliquée d'abord à la formation des éthers composés par Zeise (1), et par M. Pelouze (2), a été généralisée depuis par les découvertes de M. Williamson sur les éthers mixtes (3), et par celles de Gerhardt sur les acides anhydres (4); c'est aujourd'hui l'un des procédés les plus féconds de la chimie organique.

§ 4.

Tels sont les principaux résultats qui ont été obtenus jusqu'à ces dernières années, en étudiant d'une manière générale les métamorphoses que les matières organiques peuvent éprouver de la part des forces et des agents chimiques. Chaque jour permet d'atteindre encore dans cette voie des résultats nouveaux et inattendus. Cependant, quelle que soit la fécondité des recherches fondées sur les idées précédentes, leur application aux matières organiques donne lieu à deux réserves fondamentales, l'une relative à la nature des forces que l'on a mises en jeu dans les expériences, l'autre au caractère essentiellement analytique des effets auxquels ces forces donnent lieu.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 87; 1834.

(2) *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XX, p. 399; 1834.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 73; 1852.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 311; 1853.

Voir aussi la formation des éthers butyliques par M. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 129; 1854.

Examinons d'abord ce dernier point. Un principe étant donné, on le métamorphose en augmentant la proportion de l'oxygène ou du chlore qu'il renferme, en diminuant la proportion de son hydrogène et de son carbone, c'est-à-dire que l'on tend toujours à diminuer la proportion de ses éléments combustibles, à les rapprocher de l'état des composés binaires minéraux complétement oxydés, tels que l'eau et l'acide carbonique : ce sont donc là des métamorphoses analytiques qui simplifient graduellement les principes naturels, en les décomposant. Mais la marche inverse qui consisterait à désoxyder un principe, de façon à l'enrichir en carbone et en hydrogène, est beaucoup plus difficile; jusqu'à ces dernières années, elle n'avait offert que des applications isolées et exceptionnelles.

Venons au second point de vue : il est relatif à la nature des forces auxquelles on a eu recours en chimie organique. A cet égard, il suffira de dire qu'elles reposent presque toujours sur les mêmes jeux d'affinités auxquels on a recours en chimie minérale. Seulement ces affinités doivent être atténuées dans leur action et rendues plus délicates, de façon à ne point dépasser le but, en détruisant les composés organiques sur lesquels on opère, ou ceux mêmes que l'on veut produire. D'immenses progrès ont été accomplis dans cette direction depuis les origines de la chimie organique, et cependant on peut affirmer que les procédés employés jusqu'à ces derniers temps pour réaliser les transformations des principes constitutifs des êtres vivants, sont demeurés encore fort éloignés du but. En effet, ces procédés reposent en général sur le jeu instantané d'affinités énergiques. Ils suffisent pour permettre de métamorphoser [illegible] les principes volatils et leurs dérivés; [illegible] profondément, et dès les premiers moments, [illegible] plus mobiles, les principes sucrés par exemple. [illegible] que l'on veut agir avec ménagement [illegible] principes, il est nécessaire d'avoir recours [illegible] plus faibles et de faire intervenir presque [illegible] réciproque des principes organiques [illegible] jusqu'au bout les effets de ces [illegible], on introduit une nouvelle circon[illegible] du temps et le contact prolongé des [illegible] de faire réagir. Ce sont là des con-

ditions qui se rapprochent de celles des métamorphoses naturelles. Sur ces idées reposent des méthodes toutes nouvelles, remarquables par leur caractère direct et par leur simplicité : on trouvera dans le cours de cet ouvrage de nombreuses applications de ces méthodes.

SECTION V.

FONCTIONS CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANIQUES. — CLASSIFICATION.

---

§ 1.

Les résultats développés jusqu'ici ont concouru à établir dans la science tout un ensemble de méthodes et de procédés réguliers, propres à agir sur une substance organique déterminée et à la décomposer dans un sens défini et suivant des relations précises et prévues à l'avance. Cette décomposition a donné naissance à de nouveaux principes organiques : les uns sont identiques avec des principes naturels déjà connus; d'autres, créés d'abord par l'art, ont été retrouvés depuis dans la nature ; mais la plupart sont absolument étrangers aux organes des êtres vivants, et l'on n'a guère d'espoir de les y rencontrer jamais. Cependant leur formation et leur examen sont d'une haute importance; sans eux, l'édifice de la science demeurerait incomplet. En effet, les principes naturels représentent des termes isolés de séries générales extrêmement étendues, et dont la connaissance complète serait à peu près impossible sans l'étude des principes artificiels. C'est l'étude de ces corps, tant naturels qu'artificiels, qui a donné à la chimie organique, pendant le cours des trente dernières années, ses méthodes, ses cadres et ses classifications. Pour montrer qu'il en est ainsi, nous passerons en revue les principaux groupes de composés organiques.

Aux idées simples et absolues qui suffisent à grouper les composés minéraux sous un petit nombre de catégories définies par leurs fonctions chimiques, tels que les corps simples, les acides, les oxydes, les bases, les sels, etc., il a fallu joindre des conceptions plus variées et plus subtiles pour représenter

la diversité et la multitude presque infinie des composés organiques. Les uns jouent le rôle d'acides, d'alcalis, de radicaux composés, analogues aux acides, aux alcalis, aux radicaux simples de la chimie minérale. Les autres, au contraire, n'ont point d'analogue en chimie minérale et remplissent des fonctions particulières qui ne se retrouvent dans aucune substance non carbonée : tels sont les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers, les aldéhydes, les matières sucrées, les corps gras neutres.

L'étude des dernières fonctions nous conduira à parler de la classification des composés organiques, et des séries régulières qui se rattachent aux alcools et aux carbures d'hydrogène; nous terminerons en signalant les découvertes les plus récentes dans l'étude des alcools proprement dits, des alcools polyatomiques, et des principes sucrés.

En exposant les expériences qui ont conduit à la découverte de ces catégories diverses de principes organiques, tant naturels qu'artificiels, nous nous efforcerons de ramener toute théorie à sa notion la plus abstraite possible et la plus dégagée d'hypothèses, c'est-à-dire au degré précis où la relation, entre les faits connus et les prévisions qui en ont été tirées, se trouve entièrement déterminée et débarrassée de toute idée particulière et secondaire. La science réduite à sa charpente logique, si l'on peut s'exprimer ainsi, devient singulièrement plus nette et plus générale.

§ 2.

Acides.

1. La nature acide de certains principes organiques a été reconnue tout d'abord, même avant que la chimie eût été fondée sur ses bases actuelles. Ces acides appartenaient à deux catégories : les uns se rencontraient dans la nature, les autres étaient les produits de l'art. On a dit plus haut quelle avait été la marche des découvertes dans l'étude de ceux de ces principes naturels qui sont doués de propriétés acides : comment Scheele, par exemple, avait reconnu l'existence d'un grand nombre d'entre eux. A l'origine de la chimie pneumatique, l'acidité de ces principes fut attribuée à la prédominance de l'oxygène parmi leurs éléments. De là les premières tentatives

pour obtenir des acides nouveaux en oxydant les matières organiques. Telle est l'origine de l'acide saccharin (oxalique), obtenu par Bergmann en oxydant le sucre, la gomme, l'alcool, par l'acide nitrique, et formé depuis par Berthollet, en oxydant de même la soie, la laine, le gluten, le blanc d'œuf, etc. Bientôt l'acide mucique fut produit de la même manière avec le sucre de lait, l'acide subérique avec le liége, l'acide camphorique avec le camphre. Tous ces résultats s'accordaient, comme on l'a dit plus haut, avec les opinions de Lavoisier. Ce fut d'après les mêmes idées que Gay-Lussac et Thenard classèrent les composés organiques en substances neutres et en substances acides, suivant la prédominance relative de l'oxygène sur leurs éléments combustibles, carbone et hydrogène.

Cependant l'absence de l'oxygène dans l'acide prussique, établie par Berthollet, jetait déjà quelque doute sur ces opinions. Mais ce furent surtout les résultats obtenus dans l'étude des acides gras qui prouvèrent combien la généralisation précédente était prématurée. A cet égard, les travaux par lesquels M. Chevreul a établi la fonction véritable des acides margarique, stéarique, oléique, etc., méritent une attention particulière. En effet, la richesse de ces corps en carbone et en hydrogène avait paru d'abord, aux yeux de la plupart des chimistes, devoir leur faire refuser tout caractère acide. Les acides gras, quoique très-peu oxygénés, possèdent cependant toutes les propriétés caractéristiques des acides; non-seulement ils rougissent le tournesol dans certaines conditions, mais ils forment des sels avec tous les oxydes alcalins ou métalliques, ils décomposent les carbonates avec effervescence, et leurs sels se prêtent aux doubles décompositions salines avec la facilité ordinaire. Bref, ce sont des acides aussi complétement caractérisés que tous les autres acides. Un résultat aussi capital étendit singulièrement les idées des chimistes, en montrant que la fonction chimique d'un composé ne dépend pas essentiellement de la proportion relative de ses éléments. Depuis cette époque, le nombre des acides organiques, naturels et artificiels, s'est accru par des recherches successives; il est devenu aujourd'hui presque illimité. En même temps, on a appliqué à ces acides les idées et les découvertes de la chimie minérale relatives aux acides polybasi-

ques, aux acides anhydres, aux chlorures acides, etc. On a vu ainsi se reproduire dans l'histoire des acides organiques les traits essentiels de l'histoire des acides minéraux, modifiés seulement et devenus plus variés et plus délicats, en raison de la diversité même et des caractères spéciaux des principes organiques. D'autres découvertes, au contraire, telles que celle des amides, et jusqu'à un certain point celle des acides complexes, ont été démontrées d'abord en chimie organique, puis introduites en chimie minérale.

Exposons successivement ces divers travaux.

2. *Acides polybasiques.* — On sait que la découverte des acides polybasiques est due à M. Graham. Jusque-là on admettait que l'équivalent d'un acide est déterminé par la proportion pondérale de cet acide, qui se combine à un équivalent d'une base quelconque. Tous les acides étaient rangés à cet égard dans la même catégorie. M. Graham (1) prouva que l'acide phosphorique peut former, avec chaque base, trois séries de sels : les uns renfermant 3 équivalents de base, les autres 2 équivalents de base et 1 équivalent d'eau, les derniers 1 équivalent de base et 2 équivalents d'eau. Frappé de la régularité de ces rapports et des liens qu'ils offrent avec la nature des sels auxquels peuvent donner naissance, par la calcination, les sels des deux dernières séries, M. Graham regarda les phosphates à 3 équivalents de base comme possédant la composition normale, et l'acide phosphorique comme un acide tribasique, c'est-à-dire comme équivalent vis-à-vis 3 équivalents d'un acide ordinaire monobasique. Il établit en même temps l'existence d'un acide bibasique, l'acide pyrophosphorique, qui se rattachait intimement à l'acide phosphorique ordinaire.

M. Liebig étendit bientôt ces idées aux acides organiques, non sans éprouver une vive opposition de la part de Berzelius. Il les appliqua notamment aux acides citrique, méconique, cyanurique (2). Depuis lors la classification des acides, fondée sur leur basicité, est devenue le fondement de leur étude.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 88; 1835.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 5; 1838.

3. *Acides anhydres.* — Les acides anhydres sont si communs en chimie minérale, que l'existence normale des acides hydratés y constitue presque une exception; mais, pendant longtemps, il en a été tout autrement en chimie organique. Voici quelle est la cause de cette différence. En raison de la grande altérabilité des acides organiques, il est beaucoup plus difficile de leur enlever les éléments de l'eau; à tel point que la possibilité même de former les acides anhydres monobasiques a été longtemps contestée. Cette négation était peu fondée; car on avait obtenu depuis longtemps les acides succinique anhydre (1), camphorique anhydre (2), tartrique anhydre (3) et même l'acide lactique anhydre (4). Mais tous les doutes ont été levés lorsque Gerhardt, l'un des chimistes qui avaient nié le plus opiniâtrément l'existence des acides anhydres monobasiques, réussit cependant à en opérer la formation par des méthodes nouvelles (5).

4. *Chlorures acides.* — La découverte des acides anhydres monobasiques est liée intimement avec celle d'un autre groupe de corps dont l'histoire a toujours été corrélative de celle des acides: on veut parler des chlorures acides. En chimie minérale, on sait qu'il existe toute une série de chlorures et d'oxychlorures, correspondant à chaque oxacide; ces corps sont aptes à se résoudre sous l'influence de l'eau ou des oxydes en deux composés distincts, l'oxacide d'une part et l'acide chlorhydrique (ou un chlorure correspondant) d'autre part. Il suffit de citer les chlorures de bore, de silicium, les oxychlorides chromique (acide chlorochromique), sulfurique (acide chlorosulfurique), sulfureux, nitrique (acide chloronitrique), etc. Divers composés analogues ont été découverts en chimie organique; on les a formés par des méthodes semblables à celles par lesquelles on prépare les oxychlorides chromique et nitrique. Tel est le chlorure cyanique, le plus anciennement

---

(1) F. D'ARCET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 282; 1835.

(2) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 207; 1836.

(3) FREMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 372; 1838.

(4) PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 257; 1845.

(5) GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 311; 1853.

connu ; tels sont aussi les chlorures benzoïque, acétique (1), etc. On obtient ces corps, soit par l'action du chlore sur les aldéhydes, soit par la réaction du perchlorure de phosphore sur les sels des oxacides correspondants. Parmi les chlorures dont il s'agit, les uns renferment à la fois de l'oxygène et du chlore, comme les oxychlorures minéraux ; d'autres contiennent seulement du chlore, comme les chlorures de bore et de silicium.

5. *Acides complexes.* — Au commencement du XIX[e] siècle, les idées relatives à la combinaison définie n'étaient point tout à fait arrêtées, et l'on n'établissait guère de distinction entre le simple mélange d'un acide avec une matière organique et les acides définis qui peuvent résulter de l'association véritable d'un acide plus simple avec un autre principe. Aussi le langage des travaux de cette époque ferait facilement illusion si l'on n'était prévenu de l'existence d'une semblable confusion. Les premières recherches dans lesquelles on se soit efforcé de la dissiper paraissent être celles de M. Chevreul sur les amers de Welter au maximum et au minimum, obtenus par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo (2). M. Chevreul reconnut que ces substances artificielles sont acides, douées de propriétés détonantes, susceptibles de former de nouveau de l'acide nitrique dans certaines circonstances ; cependant, et c'est là le point essentiel, elles ne cèdent directement l'acide nitrique à aucun autre corps ; elles agissent sur les bases sans se dédoubler et s'y combinent par affinité résultante : les éléments de l'acide nitrique sont donc nécessaires à leur existence. Ce résultat parut d'abord surprenant ; mais il a été confirmé par les recherches ultérieures, et sa signification définitive a été arrêtée, à la suite des expériences de M. Mitscherlich et de Laurent sur les dérivés nitrés de la benzine, de la naphtaline et du phénol (3).

---

(1) Liebig et Wöhler, 1831, cités plus haut. — Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXIII, p. 327 ; 1848. — Gerhardt, même Recueil, t. XXXVII, p. 294 ; 1853.

(2) Ce sont aujourd'hui l'acide phénique trinitré, autrement dit acide picrique, et l'acide salicylique nitré. — Chevreul, *Annales de Chimie*, t. LXXII, p. 113 ; 1809.

(3) Mitscherlich, *Ann. de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. LVII, p. 85 ; 1834.

Les discussions relatives à la nature des acides complexes ont surtout porté sur les combinaisons que l'acide sulfurique contracte avec diverses matières organiques, telles que l'alcool, le ligneux, les corps gras, l'indigo, la naphtaline, etc. L'acide sulfovinique (acide éthylsulfurique), qui résulte de l'union de l'acide sulfurique et de l'alcool, a été particulièrement étudié.

Découvert en 1802 par Dabit, qui le regardait comme un simple degré d'oxydation du soufre, intermédiaire entre les acides sulfurique et sulfureux (1), mais sans y reconnaître la présence d'une matière organique, l'acide sulfovinique fut examiné depuis par Sertürner, Vogel et Gay-Lussac (2). L'existence du carbone et de l'hydrogène parmi les éléments de cet acide ne pouvait échapper à ces expérimentateurs Cependant ils conservèrent en partie l'opinion de Dabit. Frappés de la solubilité des sulfovinates, analogue à la solubilité des hyposulfates, récemment découverts par Gay-Lussac, les chimistes regardèrent d'abord l'acide sulfovinique comme formé par l'union de l'acide hyposulfurique avec une matière organique. Cette opinion, qui ne repose sur aucune preuve décisive, et que l'assimilation ultérieure de l'acide sulfovinique aux éthers ordinaires aurait dû renverser sans retour, s'est conservée jusqu'à nos jours dans un grand nombre de livres et de Mémoires. Cependant, il y a plus de trente ans que les travaux de Hennell (3) ont décidé la question, en montrant que les sulfovinates, soumis à l'influence de l'eau et des bases, peuvent fixer les éléments de l'eau et se résoudre simplement et intégralement en alcool et en acide sulfurique.

Un fait très-remarquable par sa généralité a été observé dans l'étude des sulfovinates. La capacité de saturation de l'acide sulfovinique est précisément la moitié de celle de l'acide sulfurique qu'il renferme, l'autre moitié se trouvant saturée par suite de son union avec la matière organique; cette dernière

---

(1) *Annales de Chimie*, t. XLIII, p. 101; 1802.

(2) Sertürner, cité dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 721, 4e édition; 1848. — Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIII, p. 78; 1820.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXV, p. 154; 1827; et t. XLII, p. 77; 1829. — *Voir* aussi Dumas et Boullay, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, p. 300; 1827.

remplace une portion de base équivalente. Le dernier résultat s'accorde d'ailleurs avec les opinions que M. Faraday avait émises relativement à la nature de l'acide sulfonaphtalique (1) : c'est l'origine de toutes les relations établies depuis entre la basicité des acides complexes et celle des corps générateurs (2). Depuis lors les acides complexes se sont multipliés presque à l'infini : les uns, formés par l'union des oxacides bibasiques avec les alcalis hydrogénés et avec les alcools, sont analogues aux amides et aux éthers par leurs propriétés; ils sont de même aptes à reproduire aisément leurs générateurs en fixant les éléments de l'eau. Les autres sont formés par l'union des oxacides les uns avec les autres (3), ou avec les aldéhydes, etc.; d'autres enfin résultent plus spécialement de l'union de l'acide sulfurique avec les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acides, etc.; en un mot, avec presque toutes les matières organiques.

§ 3.

Amides.

Les principes naturels azotés, d'origine organique, ne perdent point immédiatement leur azote lorsqu'on les soumet à l'action des alcalis; cependant, sous l'influence d'un contact prolongé et surtout d'une température élevée, tout l'azote se dégage en général sous forme d'ammoniaque. Ces phénomènes établissent entre les sels ammoniacaux et les principes organiques azotés certains rapprochements et en même temps certaines différences essentielles. En effet, lorsque ces principes perdent leur azote sous forme d'ammoniaque, ils semblent se comporter comme les sels ammoniacaux; mais ils s'en distinguent parce qu'ils ne dégagent point cette ammoniaque immédiatement. Bref, les propriétés de l'ammoniaque qui entre dans la constitution des principes azotés sont dissimulées, de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 164; 1827.
(2) Sur ces relations, *voir* t. I, p. 354.
(3) Acides doubles de Gerhardt, *voir* t. I, p. 322.

la même manière que l'on verra bientôt les propriétés des acides dissimulées dans les éthers.

Ces phénomènes avaient été observés dès le siècle dernier; mais ils sont demeurés pendant longtemps obscurs et inexpliqués, parce qu'aucun composé minéral ne présentait de propriétés analogues. Cependant, l'urée et les composés du cyanogène fournirent les premiers exemples de principes artificiels appartenant à la même catégorie. Mais le lien précis de tous ces phénomènes et leur interprétation véritable n'ont point été établis avant les expériences de M. Dumas sur l'oxamide (1). Voici les principaux résultats de ces expériences fondamentales.

L'oxamide est une matière solide et volatile que l'on obtient en distillant l'oxalate d'ammoniaque; sa composition est telle, qu'elle peut se représenter par l'oxalate d'ammoniaque privé des éléments de l'eau. L'oxamide, traité à froid par les bases, ne régénère ni acide oxalique ni ammoniaque; il ne précipite point les sels de chaux : ce n'est donc ni un sel ammoniacal, ni un oxalate. Loin de là : l'oxamide se comporte en apparence comme une matière privée d'affinités caractéristiques. Cependant, si l'on prolonge l'action des bases, surtout à la température de l'ébullition, l'oxamide finit par fixer de nouveau les éléments de l'eau : l'acide oxalique régénéré s'unit à la base, et l'ammoniaque se dégage. Ainsi reparaissent l'acide et l'alcali, jusque-là demeurés, pour ainsi dire, latents dans le composé.

L'oxamide et le benzamide, autre corps formé bientôt après (2) et par une méthode également générale, sont devenus les types d'une classe nombreuse de composés organiques qui comprennent à la fois des corps naturels et des corps artificiels. Tout acide uni à l'ammoniaque peut, en perdant ensuite les éléments de l'eau, donner naissance à un ou à plusieurs de ces amides. La découverte de l'acide oxamique (3), produit par la décomposition ignée du bioxalate d'ammoniaque, et celle des acides amidés qui résultent de l'action de l'ammoniaque

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIV, p. 129; 1830.

(2) LIEBIG et WÖHLER, *Recherches sur l'essence d'amandes amères*; 1831.

(3) BALARD, *Annales de Chimie, et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 93; 1842.

sur les acides anhydres (1) bibasiques, ont généralisé les idées relatives aux amides. Enfin la découverte des nitriles (2), c'est-à-dire des sels ammoniacaux complétement privés d'oxygène par voie de déshydratation, a montré les limites de cet ordre de phénomènes, en même temps qu'elle établissait des liens inattendus entre les nitriles et les éthers cyanhydriques (3).

Non-seulement tout sel ammoniacal peut être changé en amide, mais il en est de même des sels formés par un alcali hydrogéné quelconque. La découverte des anilides (4), composés résultant de l'union de l'aniline et des oxacides avec élimination d'eau, a été l'origine de cette généralisation nouvelle des idées relatives aux amides.

Ce n'est pas tout : on a également obtenu des amides en combinant l'ammoniaque avec les alcools et les aldéhydes, toujours avec élimination des éléments de l'eau; les corps ainsi formés jouissent souvent de propriétés alcalines très-prononcées (5). Remarquant enfin que dans ce dernier cas on peut unir à leur tour aux acides les amides primitifs et produire des sels, puis, en déshydratant ceux-ci, obtenir des amides d'une nouvelle espèce dérivés des amides primitifs, au même titre que ceux-ci dérivent de l'ammoniaque, on a été conduit à envisager l'existence de certains amides produits par l'union simultanée d'un seul équivalent d'ammoniaque avec plusieurs équivalents successifs de composés oxygénés, acides, alcools, etc. Tels sont les amides complexes : Gerhardt a exposé tout un ensemble de procédés généraux destinés à leur formation (6).

C'est ainsi que la catégorie des amides a toujours été se

---

(1) Laurent, *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 436; 1844.

(2) Benzonitrile : Fehling, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 91, 1844. — Valéronitrile : Schlieper, *Annalen der Chemie and Pharmacie*, t. LIX, p. 1; 1846.

(3) Dumas, Leblanc et Malaguti, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 442, 474 et 658; 1847. — Franckland et Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 292; 1848.

(4) Gerhardt, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. IX, p. 405, 1846, et t. X, p. 5.

(5) *Voir* plus loin.

(6) Gerhardt et Chiozza, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 129; 1856.

généralisant davantage; il est aujourd'hui probable qu'elle embrasse l'ensemble des composés naturels azotés. Un autre fait augmente encore l'intérêt qui s'attache à leur étude : les amides ont été découverts d'abord en chimie organique; mais des composés semblables peuvent aujourd'hui être formés avec les acides minéraux, en vertu des mêmes méthodes générales : c'est un exemple remarquable de l'extension des idées de la chimie organique à la chimie minérale.

§ 4.

Alcalis.

La découverte des alcalis végétaux, faite il y a quarante ans, frappa au plus haut degré l'attention générale. On connaissait depuis longtemps les propriétés éminemment actives ou vénéneuses de l'opium, du quinquina, des sucs de l'ellébore, de l'aconit, du tabac, de la ciguë, de la fève de Saint-Ignace et d'un grand nombre d'autres substances végétales, employées pour la plupart en médecine. Mais la nature des principes immédiats auxquels sont dues de telles propriétés demeurait inconnue, lorsque, en 1816, Sertürner découvrit que l'on pouvait extraire de l'opium une substance cristallisée, la morphine, douée de propriétés semblables à celles de l'ammoniaque et des alcalis minéraux, apte à bleuir le tournesol et à former avec les acides des sels parfaitement définis. C'est le premier alcali organique connu; il est formé de quatre éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. L'action physiologique de l'opium réside en grande partie dans la morphine qu'il renferme. Cette découverte, d'abord contestée, puis démontrée sans réserve, excita vivement l'étonnement des chimistes et dirigea leur attention sur la recherche des principes analogues contenus dans un grand nombre de sucs végétaux. Bientôt les principes actifs et vénéneux des Strychnées, du *Veratrum album* et des Quinquinas furent isolés par MM. Pelletier et Caventou : ces principes étaient également des alcalis puissants, aptes à s'unir avec les acides; tous étaient azotés et de nature quaternaire. La voie ouverte, les recherches s'y multiplièrent. Après la morphine, la strychnine, la brucine, la

[illegible] la cinchonine, vinrent l'aconitine, prin-[illegible] l'aconit; l'atropine et la solanine, principes actifs [illegible]; la caféine, principe actif du thé et du café; la [illegible] principe actif du tabac; la conine, principe actif de [illegible] ces deux dernières bases sont exemptes d'oxygène. [illegible] encore un nombre considérable d'alcalis analo-[illegible] formés de carbone, d'hydrogène, d'azote, et presque [illegible] oxygène. Tous ces alcalis saturent les acides et for-[illegible] sels définis, généralement cristallisables, dont la com-[illegible] est semblable à celle des sels ammoniacaux. Les points [illegible] qui viennent d'être signalés ont été établis par l'ana-[illegible] alcalis et par la détermination de leurs équivalents, [illegible] sujet de recherches qui fut poursuivi d'abord par [illegible] et Pelletier, puis par M. Liebig, par M. Regnault, [illegible] par un grand nombre des chimistes les plus habiles.

[illegible] analytique des actions que ces alcalis éprouvent de [illegible] des agents chimiques a également été l'objet de nom-[illegible] expériences, parmi lesquelles on doit citer surtout [illegible] M. Wöhler (1) sur la narcotine, les travaux de M. An-[illegible] enfin les résultats plus récents relatifs au dédouble-[illegible] du piperin (3). Mais cette étude présente des difficultés [illegible] et son peu d'avancement jette encore quelque incer-[illegible] les formules de la plupart des bases végétales; c'est le [illegible] obstacle aux recherches synthétiques dont elles pour-[illegible] devenir l'objet.

[illegible] Cependant on est déjà arrivé sous ce rapport à certaines no-[illegible] générales d'un grand intérêt, relativement à la formation [illegible] bases organiques. En effet, après avoir reconnu l'existence [illegible] alcalis organiques naturels, on fut conduit à chercher à [illegible] artificiellement des composés analogues. Unverdor-[illegible] découvrit le premier l'existence de substances alcalines [illegible] telles: ce sont des bases volatiles, douées de propriétés

---

(1) [illegible] der Chemie und Pharmacie, t. L, p. 1; 1844.

(2) Même Recueil, t. LXXXVI, p. 179; 1852. — *Annales de Chimie et de* [illegible], 3e série, t. XLVI, p. 101; 1856.

(3) [illegible], *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 317; 1858. — Babo [illegible] dans *Jahresbericht von Kopp. für* 1857; p. 413.

spéciales; elles sont contenues dans l'huile de Dippel, produit pyrogéné que l'on obtient en distillant les matières animales. Runge trouva bientôt d'autres alcalis organiques dans l'huile du goudron de houille; ces alcalis sont encore formés artificiellement. Mais les alcalis de l'huile de Dippel et ceux du goudron de houille furent décrits d'abord sans être analysés; leur origine est d'ailleurs obscure, parce qu'elle est tirée d'un mélange complexe de principes mal déterminés. Aussi leur découverte n'éveilla point d'abord l'attention. Cependant, en 1840, M. Fritzsche réussit à produire dans des conditions plus précises l'un de ces alcalis, l'aniline, c'est-à-dire un corps identique avec l'une des bases d'Unverdorben et de Runge. Il obtint cet alcali en distillant avec de la potasse une substance définie, l'indigo; il établit la composition de l'aniline et détermina avec exactitude la filiation qui la rattache au principe dont elle dérive.

Déjà M. Wöhler était parvenu à former synthétiquement l'urée par la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide cyanique (1) : l'urée est une substance apte à s'unir aux acides comme les alcalis; elle mérite d'autant plus d'intérêt, qu'elle se rencontre à l'état normal dans l'urine des animaux. Cette synthèse importante avait été suivie par la production de divers alcalis artificiels (2), formés également au moyen des composés qui dérivent du cyanogène.

Les recherches de divers chimistes sur l'essence de moutarde, celles de Laurent, celles de MM. Fownes, Liebig et Wöhler (3), relatives à l'action de l'ammoniaque sur divers aldéhydes, multiplièrent les alcalis artificiels, et tendirent à les rattacher de plus en plus à l'ammoniaque, comme à leur principe générateur.

Toutefois aucune méthode générale ne présidait à ces for

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. [illegible], 18[illegible].

(2) Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. X, p. [illegible]; 18[illegible]; t. XXVI, p. 187; 1838. — *Voir aussi les découvertes de M. Wurtz sur les urées composées, Comptes rendus*, t. XXXII, p. 414; 18[illegible].

(3) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. [illegible], 184[illegible], Sur l'amarine. — Fownes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. [illegible], 1845, même sujet. — Liebig et Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. [illegible] 184[illegible].

mations; on les avait réalisées par des procédés ingénieux et délicats, mais spéciaux à chaque cas individuel. Tout ce que l'on pouvait dire, c'est que les alcalis organiques renferment tous de l'azote, et que le concours de l'ammoniaque, libre ou naissante, paraît nécessaire à leur génération.

La première méthode générale et féconde propre à former des alcalis, suivant une loi régulière, au moyen de principes exempts d'azote et surtout au moyen des carbures d'hydrogène, a été découverte par M. Zinin (1) en 1842. Elle repose sur les faits suivants : Un grand nombre de substances organiques, la plupart des carbures d'hydrogène en particulier, peuvent échanger une portion de leur hydrogène contre les éléments de l'acide hyponitrique. Par là se forment des composés nitrés. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, les éléments nitriques contenus dans ces composés peuvent se transformer dans les éléments de l'ammoniaque, conformément à une réaction bien connue en chimie minérale. Le composé nouveau qui résulte de cette transformation est doué en général de propriétés alcalines. Ainsi, par exemple, la benzine a pu être changée successivement en benzine nitrée, puis en aniline; la naphtaline est devenue de la naphtaline nitrée, puis de la naphtalidine, etc. Ce procédé général de formation montre clairement quels liens existent entre l'ammoniaque et les alcalis artificiels qui dérivent des carbures d'hydrogène ou des substances analogues. Elle permet de préparer une multitude d'alcalis artificiels; mais aucun de ces corps n'a encore été trouvé identique avec un alcali naturel.

Les recherches de M. Hofmann sur la possibilité de substituer le chlore, le brome, l'iode, les éléments hyponitriques à l'hydrogène, dans l'aniline, sans lui enlever ses propriétés alcalines; celles du même savant sur la formation au moyen de l'aniline de divers alcalis dérivés du cyanogène et semblables à ceux auxquels l'ammoniaque peut donner naissance, ont encore étendu le champ de ces formations.

Mais la première indication d'une méthode nouvelle propre à

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIV, p. 283; 1842.

rattacher la production des alcalis, non plus aux carbures, mais aux alcools, est due à M. P. Thenard (1). En cherchant à produire des composés phosphorés analogues au cacodyle, substance arséniée dont il sera question plus loin, ce savant découvrit la formation de divers alcalis particuliers nouveaux. Ces alcalis se distinguaient de tous ceux qui avaient été obtenus jusque-là par deux propriétés dignes d'un haut intérêt. D'abord ils ne renferment pas d'azote, mais du phosphore. Le trait suivant est plus remarquable encore : ces alcalis artificiels sont engendrés par un alcool, à savoir l'alcool méthylique ; on les obtient d'ailleurs en vertu d'un procédé régulier et au moyen de son éther chlorhydrique. L'un d'eux répond à la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène phosphoré avec 1 équivalent d'alcool méthylique ; un autre, à la combinaison de 1 équivalent du même hydrogène phosphoré avec 3 équivalents du même alcool méthylique. Ces faits inattendus, la méthode simple et précise qui présidait à la formation des alcalis dont il s'agit, enfin la similitude de formule et de condensation qui existe entre l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, faisaient pressentir la production de substances analogues avec le dernier corps.

Deux années plus tard, M. Würtz réalisa cette importante découverte en distillant avec de la potasse l'éther cyanique, c'est-à-dire un corps qui renferme à la fois les éléments prochains de l'ammoniaque et ceux de l'alcool. Il reconnut la formation d'un alcali nouveau, très-intéressant en raison du caractère direct des relations qu'il présente à l'égard des alcools. En opérant de même avec les autres alcools, M. Würtz obtint la méthylammine et l'amylammine (2). A chaque alcool répond un alcali particulier, facile à former suivant la même réaction générale. Ces corps sont les amides des alcools ; ils sont engendrés d'après la même loi que les éthers composés, dont ils se distinguent par l'union plus intime de leurs éléments. Les bases nouvelles présentent avec l'ammoniaque les analogies les plus frappantes, non-seulement au point de vue de leurs formules, mais aussi de leurs propriétés physiques et

(1) *Comptes rendus*, t. XXI, p. 144, 1845 ; et t. XXV, p. 892 ; 1847.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 443 ; 1849.

chimiques. Ces alcalis ont d'autant plus d'importance, qu'ils n'ont point tardé à être retrouvés dans beaucoup de réactions où leur existence avait été d'abord méconnue.

Les liens féconds que ces expériences établissent entre les alcools et les alcalis organiques n'ont point tardé à recevoir une généralisation tout à fait inattendue et d'une importance fondamentale, tant par la multitude des composés auxquels elle donne naissance, que par les indications qu'elle fournit relativement à la constitution des alcalis organiques naturels. M. Hofmann, reprenant les éthers à hydracides, déjà mis en œuvre par M. P. Thenard, fit réagir l'ammoniaque sur ces éthers et obtint tout d'abord les alcalis formés par M. Würtz. Ce qui distingue cette réaction de la précédente, et ce qui lui a donné une fécondité imprévue, c'est qu'elle se produit par le concours de l'ammoniaque libre, circonstance qui permet de tenter la même réaction, non plus seulement avec l'ammoniaque, mais avec tout autre corps analogue, doué de propriétés alcalines. C'est en effet ce que M. Hofmann a réalisé. Reprenant l'éthylammine, c'est-à-dire l'alcali obtenu par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'ammoniaque, il l'a fait agir à son tour sur l'éther bromhydrique, et il a formé, suivant la même loi, un alcali nouveau, la diéthylammine, dérivée de 2 équivalents d'alcool. Au lieu de faire agir ainsi l'éthylammine, on peut employer vis-à-vis de l'éther bromhydrique toute autre base analogue, telle que la méthylammine ou l'aniline (phénolammine); on forme ainsi des alcalis nouveaux qui résultent de l'union de l'ammoniaque, non plus avec 2 équivalents d'un même alcool, mais avec deux alcools différents. Ce n'est pas tout : répétant encore l'action de la diéthylammine sur l'éther bromhydrique, on obtient la triéthylammine, c'est-à-dire un alcali dérivé de 3 équivalents d'alcool. Au lieu de triéthylammine, on peut préparer des alcalis résultant de l'union de l'ammoniaque avec deux et trois alcools distincts (méthyléthylamylammine), etc.

En voyant les éthers bromhydrique et iodhydrique s'unir ainsi à un alcali, quel qu'il soit, avec formation d'un alcali nouveau, dérivé du premier par la fixation des éléments alcooliques, on pouvait se demander si cette faculté demeure la même, quel que soit déjà le degré de complication de l'alcali

employé dans la réaction, ou bien si le phénomène présente une limite, au delà de laquelle la réaction devient impossible ou change de nature. C'est le dernier phénomène qui s'est réalisé, toujours d'après les expériences de M. Hofmann. En effet, si l'on traite l'éther iodhydrique par un alcali tertiaire, par la triéthylammine par exemple, la combinaison s'opère encore, en apparence, suivant la même formule que les précédentes. Mais lorsque l'on essaye de décomposer par la potasse le composé obtenu, dans l'intention d'en extraire un alcali pareil à la triéthylammine, on ne réussit plus. A la vérité, l'oxyde d'argent s'est trouvé plus efficace et il a donné naissance à un composé alcalin; mais le nouveau corps n'est point un alcali volatil exempt d'oxygène; ses caractères s'écartent complétement de ceux des alcalis successifs qui ont précédé sa formation. En effet, le dernier alcali est une base oxygénée, fixe, extrêmement soluble dans l'eau, déliquescente, attirant l'acide carbonique de l'air, en un mot, comparable à la potasse par son énergie chimique, par la manière dont elle se comporte vis-à-vis des acides, et par la plupart de ses propriétés. Cette base, résulte de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque et de 4 équivalents d'alcool. Elle marque la limite du genre de combinaison qui donne naissance aux alcalis composés.

Après avoir découvert cet ensemble de réactions et de phénomènes généraux, M. Hofmann l'a formulé à l'aide d'un système symbolique très-ingénieux. Rapprochant les trois premiers alcalis de l'ammoniaque et le quatrième, de l'oxyde d'ammonium, il a montré comment la proportion d'hydrogène contenue dans l'ammoniaque et dans l'oxyde d'ammonium, réglait le nombre d'équivalents d'alcools qui concourent à former les quatre classes d'alcalis artificiels; c'est cette proportion même qui détermine les limites nécessaires de la combinaison.

Malgré leur étendue, les résultats qui viennent d'être exposés ne comprennent jusqu'ici que des alcalis artificiels; mais il est probable qu'ils pourront être portés loin. Déjà ils ont conduit à un premier essai de classification des alcalis naturels, suivant quatre groupes distincts : la nature propre de ces alcalis peut être assignée par l'expérience, en cherchant la limite d'aptitude à s'unir à l'éther iodhydrique que possède chacun d'eux.

Ces mêmes découvertes ont également donné lieu à la formation de substances d'un tout autre ordre et dont l'étude nous reporte à notre point de départ. En effet, MM. Cahours et Hofmann ont préparé avec le phosphore des alcalis semblables à ceux de M. P. Thenard, engendrés suivant les mêmes méthodes générales et conformément aux mêmes lois de composition que les alcalis azotés. L'arsenic, l'antimoine, ont donné naissance à des alcalis analogues, lesquels participent à la fois de la nature des alcalis azotés et de celle des radicaux métalliques composés, dont il va maintenant être question.

§ 5.

Radicaux composés.

L'existence des radicaux composés, c'est-à-dire de substances composées susceptibles de se combiner avec l'oxygène, le soufre ou les métaux, à la manière des corps simples eux-mêmes, a été soupçonnée dès les débuts de la chimie moderne. L'oxygène était alors regardé comme l'élément comburant par excellence; les autres corps simples étaient tous assimilés à des radicaux combustibles; tous les acides résultaient de l'union de ces radicaux avec l'oxygène. En conséquence de ces idées, les propriétés acides de certains principes végétaux ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, furent expliqués par l'union de l'oxygène, non plus avec un groupe simple, mais avec un groupement hydrocarboné binaire ou même ternaire : ce groupement composé jouait le rôle de radical oxydable et acidifiable.

Cette manière de voir a été adoptée et précisée par Berzelius (1), qui a essayé de l'identifier avec la théorie électrochimique. Depuis elle a été soutenue également par M. Liebig et par beaucoup d'autres chimistes. M. Liebig a même défini la chimie organique : « la chimie des radicaux composés (2). » On voit quel intérêt historique présente l'étude des radicaux

(1) *Voir* sur ce point Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 29, traduction française; 1849.

(2) Liebig, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 1, traduction française; 1841.

composés. Quel que puisse être leur rôle définitif dans l'avenir, on ne saurait contester l'influence que les travaux suscités à leur occasion ont exercée sur les développements de la chimie organique.

L'histoire de la science conduit à distinguer deux genres de radicaux, essentiellement différents par leurs propriétés et par le rôle qu'ils jouent dans la formation des séries générales. Les uns, tels que le cyanogène et le cacodyle, sont des radicaux réels, isolables, doués de propriétés semblables à celles des corps simples. Ils donnent naissance à des composés binaires et ternaires, comparables à ceux de la chimie minérale: aussi leurs caractères n'ont-ils jamais été contestés. Les autres radicaux au contraire, tels que l'éthyle, l'amide, l'acétyle, le benzoïle, etc., ne possèdent point les propriétés des corps simples véritables; ils n'engendrent ni oxydes basiques, ni sels proprement dits. Aussi leur importance dans la science a-t-elle toujours été révoquée en doute; la manière même de les comprendre a varié à plusieurs reprises.

Commençons par les radicaux composés que tout le monde admet.

Le cyanogène a fourni le premier et jusqu'ici le seul exemple avéré d'un radical composé comparable au chlore et aux métalloïdes. La connaissance de la nature réelle de ce corps, celle de ses propriétés, de son aptitude à s'unir aux métaux pour former des cyanures, semblables aux chlorures; avec l'hydrogène, pour former de l'acide cyanhydrique, semblable à l'acide chlorhydrique; avec le chlore, pour former du chlorure de cyanogène, etc.; bref la théorie du cyanogène, envisagé comme radical composé, est due à Gay-Lussac (1). L'acide cyanique a été découvert par M. Wöhler (2), et l'étude des métamorphoses des composés cyaniques (3) a donné lieu à une vaste famille de dérivés dont la théorie se rattache en partie à celle du cyanogène, en partie à celle des amides (4).

S'il n'existe qu'un seul exemple avéré d'un radical composé

(1) Gay-Lussac, *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 136; 1815.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVII, p. 196; 1824.

(3) *Voir* surtout les travaux de M. Liebig.

(4) *Voir* t. I, p. 406.

analogue aux métalloïdes, au contraire, le nombre des radicaux composés comparables aux métaux s'est extrêmement multiplié depuis quelques années. Tous ces corps sont formés par l'association des éléments hydrocarbonés avec un métal proprement dit, lequel communique à l'ensemble la plupart de ses propriétés fondamentales.

Le premier radical complexe de cette nature a été découvert par M. Bunsen. C'est le cacodyle. Voici dans quelles conditions il a été formé pour la première fois et quelles en sont les propriétés essentielles (1). En distillant un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, on avait depuis longtemps obtenu un liquide volatil, spontanément inflammable au contact de l'air, et renfermant de l'arsenic parmi ses éléments. C'est avec ce liquide que, par une série de traitements convenables, M. Bunsen est parvenu à former le cacodyle lui-même. Ce radical, composé de carbone, d'hydrogène et d'arsenic, est un liquide transparent, plus pesant que l'eau, incolore, visqueux, très-vénéneux. En s'unissant directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, il donne naissance à deux oxydes, à un acide, à plusieurs sulfures, à plusieurs chlorures, etc. Son protoxyde se combine aux acides et forme des sels; son chlorure cède immédiatement au nitrate d'argent le chlore qu'il renferme. Ce même chlorure est décomposé par le zinc et par l'étain, avec régénération de cacodyle. Tous ces faits établissent l'existence d'un radical composé, analogue aux métaux, susceptible d'être isolé par les mêmes méthodes, apte à s'unir aux corps simples de la même manière.

Le cacodyle est demeuré pendant dix ans seul de son espèce dans l'étude des substances organiques. Mais, depuis, on a obtenu un grand nombre de radicaux métalliques analogues. Ces découvertes résultent des liens que le cacodyle présente vis-à-vis des alcools et qui avaient été indiqués dès l'origine par M. Bunsen. En effet, le cacodyle se rattache par sa composition aux dérivés de l'alcool méthylique, circonstance qui a conduit depuis à un mode de préparation beaucoup plus général. Il a suffi de prendre pour point de départ un éther pro-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 167; 1842; t. VIII, p. 306; 1843.

prement dit, tel que l'éther chlorhydrique ou l'éther iodhydrique, et de faire agir sur cet éther un radical simple combustible. M. P. Thenard découvrit cette méthode (1847), en étudiant les alcalis phosphorés; il en fit la première application, en préparant un composé semblable au cacodyle, mais dans lequel le phosphore jouait le même rôle que l'arsenic remplit dans le cacodyle lui-même. La même méthode fut bientôt appliquée à la préparation de radicaux composés qui renferment des corps combustibles d'une tout autre nature, c'est-à-dire des métaux véritables. Le zinc (1), l'antimoine (2), l'arsenic, l'étain, le plomb, le mercure, le cadmium, le bismuth, le potassium, etc., enfin le tellure et le sélénium (3), ont été ainsi combinés avec des éléments organiques et ont concouru à la formation d'une multitude de radicaux métalliques composés, analogues aux métaux simples, et dont le nombre augmente chaque jour.

A côté des radicaux véritables dont nous venons de retracer l'histoire, les chimistes ont poursuivi l'étude des radicaux fictifs, tels que l'éthyle, l'amide, le méthyle, etc. La conception des radicaux de ce genre n'était à l'origine qu'une simple variante de la théorie des éthers et de celle des amides : elle proposait d'assimiler l'alcool à un hydrate basique, l'éther hydrique à un oxyde, les éthers composés à des sels; elle comparait les amides aux acides anhydres. De là des notations, souvent fort élégantes, et de nombreux travaux suscités par la discussion de ces théories. Mais en réalité les propriétés des amides ne présentent rien de commun avec celles des acides anhydres, et nous verrons plus loin que l'alcool et les éthers sont des substances qui n'ont point d'analogue véritable en chimie minérale.

A l'origine on ne connaissait aucun corps qui répondît aux formules des radicaux précédents : on était dès lors autorisé jusqu'à un certain point à expliquer les divergences qui existaient entre les faits et la théorie par le défaut de stabilité de ces prétendus radicaux. Mais, depuis quelques années, on a réussi à obtenir par des méthodes fort ingénieuses plusieurs

---

(1) Frankland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. [illegible], 18[illegible].
(2) Lowig et Schweizer, *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXV, p. [illegible], 18[illegible].
(3) Wohler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. [illegible], 18[illegible].

[illegible] eux, tels que l'éthyle, le méthyle, etc. (1). Or il s'est trouvé que ces composés ne jouissent point des propriétés des radicaux qu'ils sont censés représenter. Entre eux et l'ensemble des composés que leurs formules sembleraient y rattacher, il n'existe d'autres liens que ces formules mêmes; mais les prétendus radicaux ne sont point les composés à l'aide desquels on peut former méthodiquement tous les autres. C'est pourquoi la plupart des chimistes qui sont restés fidèles à la théorie des radicaux, regardent aujourd'hui les corps dont il s'agit et qui figurent dans les formules comme essentiellement distincts des corps réels qui possèdent la même composition. Leur opinion à cet égard est exprimée avec une grande netteté par ces paroles de Gerhardt (2) : « Je prends, dit-il, l'expression de « *radical* dans le sens de rapport et non dans celui de corps « isolable ou isolé. »

On voit que les radicaux employés dans les formules des éthers et des amides ne sont plus regardés maintenant que comme des êtres purement symboliques et imaginaires. Du reste, ces opinions ont été étendues par leurs auteurs à la chimie minérale elle-même. Leur application à cette science mérite d'être rappelée ici parce qu'elle est des plus caractéristiques. Aux radicaux simples ordinaires, tels que le soufre, l'azote, le phosphore, etc., que l'on a coutume d'envisager en chimie minérale, on a voulu substituer dans ces derniers temps, par une conséquence inévitable des mêmes idées (3), des radicaux composés, correspondants à ceux de la chimie organique, tels que le sulfuryle, le nitryle, l'azotyle, le phosphoryle, etc. Ainsi, par un retour étrange, après être partis de l'idée des corps simples minéraux pour l'étendre à la chimie organique en la généralisant, les partisans de la théorie des radicaux en sont venus à supprimer, même en chimie minérale, les corps simples véritables dans l'interprétation des phénomènes. Ce n'est pas le premier exemple, dans l'histoire des sciences, d'un système qui, se substituant à la série réelle des

(1) Frankland et Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 269; — Frankland, même Recueil, t. LXXI, p. 171; 1849.
(2) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 568; 1856.
(3) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 601; 1856.

phénomènes reconnus par l'expérience, avec la prétention de les simplifier, mais, poussé par une suite fatale de déductions logiques, arrive enfin à détruire ses propres fondements.

§ 6.

Alcools et éthers.

Les substances artificielles dont on a exposé jusqu'ici la formation représentent les mêmes fonctions générales que les composés minéraux, c'est-à-dire celles de radicaux, d'acides, d'alcalis. L'analogie entre les substances organiques de cet ordre et les substances minérales correspondantes va plus loin encore : elle se retrouve jusque dans le mode d'après lequel les réactions s'accomplissent. En effet, tous les composés dont nous venons de parler manifestent immédiatement, soit par affinité simple, soit par affinité résultante, les propriétés caractéristiques des éléments minéraux qu'ils renferment. C'est par la fixation de l'oxygène sur des éléments hydrocarbonés que l'on constitue presque tous les acides organiques; les alcalis participent des propriétés de l'ammoniaque qui sert à les produire; c'est également aux métaux générateurs que les radicaux métalliques composés doivent leurs caractères les plus frappants. En définitive, quelle que soit la variété de tous ces composés, et la mobilité relative de leurs éléments, ils ne font donc que reproduire, dans des conditions plus délicates, les aptitudes fondamentales des éléments minéraux qui concourent à les former.

Il n'en est pas de même des substances dont on va maintenant retracer l'histoire, c'est-à-dire des alcools, des éthers, des aldéhydes, des carbures d'hydrogène, des matières sucrées, des corps gras neutres, etc. Tous ces corps jouissent de propriétés spéciales, aussi nettement définies que celles des composés précédents, mais d'un ordre tout nouveau et qui le plus souvent s'écarte entièrement des analogies proprement dites de la chimie minérale. Donnons quelques détails sur ce point capital. Les alcools, les carbures d'hydrogène, les matières sucrées sont neutres à un titre tout différent des substances minérales : en général, ces corps ne manifestent point leurs affinités vis-à-vis des autres substances organiques

[illegible] violentes. Un semblable caractère [illegible] de presque tous les composés minéraux [illegible] des acides, des bases et des sels, [illegible] réciproques sont immédiates et [illegible]. Cependant les principes organiques dont [illegible] entrer en combinaison, soit entre eux, [illegible]. Ainsi prennent naissance les éthers et les [illegible] tous composés formés par l'union d'un [illegible] organique et dans lesquels l'acide se [illegible]. Mais les composés résultants ne jouissent [illegible] des propriétés des sels proprement dits. En [illegible] ne se prêtent point à des dédoublements [illegible], à des décompositions subites, comme les sels le [illegible] on ne réussit guère à déplacer immédiatement [illegible] qui est contenu par un autre acide, ou bien à [illegible] avec une base minérale : bref, les éthers et les [illegible] ne manifestent qu'au bout d'un certain [illegible] des acides qui ont concouru à les former. [illegible] de ceux-ci sont en quelque sorte devenues [illegible] l'influence du temps et de conditions particulières est [illegible] indispensable pour les mettre en évidence. [illegible] phénomènes d'autant plus frappants, que les [illegible] organiques dont il s'agit ne sont pas doués d'une [illegible] supérieure à celle des composés minéraux : [illegible], les affinités qui tiennent réunis leurs générateurs [illegible] des influences très-faibles, celle de l'eau [illegible], suffisent pour les décomposer. Par là même, les [illegible] il s'agit se prêtent plus facilement que les substances [illegible] aux métamorphoses chimiques qui s'opèrent au [illegible]. Bref, nous rencontrons ici tout un ordre [illegible] dont la nature propre imprime un cachet [illegible] à la chimie organique.

[illegible] l'alcool que l'on a débuté dans la longue [illegible] qui ont conduit à ces résultats fondamentaux. [illegible] par les Arabes (1), et connu des alchimistes

---

(1) [illegible] à l'origine une substance extrêmement atténuée [illegible] *Alcooliser* une substance, c'était la mettre en [illegible] à l'étymologie arabe du mot alcool.

sous le nom d'*esprit ardent*, l'alcool a fixé de tout temps l'attention des expérimentateurs; son étude a joué un grand rôle dans les premières explications des phénomènes chimiques, dans celle de la combustion principalement.

Bientôt on commença à soupçonner les transformations que les acides éprouvent, par le fait de leur mélange avec l'alcool; on remarqua surtout l'atténuation de leurs propriétés actives qui en est la conséquence. C'est ce que témoigne l'emploi de semblables mélanges, connus en pharmacie sous les noms d'*esprit de nitre dulcifié*, d'*esprit de sel dulcifié*, ou eau tempérée de Basile Valentin (XVIe siècle), d'eau de Rabel (XVIIe siècle), d'élixir de vitriol, etc. La découverte des éthers ne tarda pas à manifester un nouveau progrès dans cette direction.

Le nom d'*éther* a été d'abord appliqué à un liquide très-volatil, doué d'une odeur suave et pénétrante, que l'on obtient en distillant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Déjà connu au XVIe siècle et décrit sous le nom d'*huile douce de vin* par Valérius Cordus, l'éther devint, dans le cours du XVIIIe siècle, l'objet des investigations d'un grand nombre de chimistes. On ne comprit point d'abord clairement quels liens précis unissent l'éther avec les corps sous l'influence desquels il prend naissance. Cependant on définit d'une manière exacte les conditions de sa formation au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique; on reconnut également que d'autres acides, tels que l'acide nitrique, l'acide marin (aujourd'hui acide chlorhydrique) et l'acide du vinaigre (acide acétique) étaient capables de former avec l'esprit-de-vin des liqueurs qui ont les propriétés essentielles de l'éther : seulement ces nouvelles substances diffèrent de l'éther proprement dit ou vitriolique par certaines propriétés qui sont particulières à chacune d'elles (1).

Les différences furent attribuées dès l'origine à la présence de quelque portion de l'acide primitif, retenu dans l'éther résultant. De là les noms d'éther acétique, d'éther marin, d'éther sulfurique : les deux premiers conformes aux opinions actuelles, le dernier inexact, puisque l'éther proprement dit ne ren

(1) Macquer. [illegible]

ferme aucun des éléments de l'acide qui sert à l'obtenir. Toutefois les opinions de ce temps étaient si vagues, si peu définies, les fondements de toute la chimie si imparfaitement reconnus, qu'il faudrait se garder d'assimiler trop étroitement à nos opinions celles de l'époque antérieure à la chimie pneumatique. Souvent les mêmes mots ne désignent plus les mêmes objets : un long usage en a graduellement changé l'ancienne signification. C'est ainsi que l'acide retenu dans les éthers, d'après les opinions anciennes, participait bien des propriétés de l'acide générateur; mais il intervenait aussi en vertu des idées relatives à l'acide universel que l'on croyait être latent dans une infinité de composés. En l'absence de toute idée précise relativement à l'existence et aux caractères des principes définis, tous les éthers étaient regardés à cette époque comme des variétés de l'éther ordinaire.

Cependant Scheele (1) avait déjà commencé à énoncer des résultats plus exacts relativement à la formation et à la constitution des éthers composés, lorsque les recherches de Thenard (2) et celles de Gehlen sur les éthers muriatique, acétique et nitreux fixèrent les idées et les amenèrent à une précision définitive. Ces trois éthers furent distingués les uns des autres avec exactitude; les relations remarquables qui existent entre eux et les acides générateurs furent définis par Thenard.

On reconnut, non sans étonnement, que l'éther muriatique, quoique formé par la combinaison de l'acide muriatique (chlorhydrique) et de l'alcool, est cependant privé de toutes les propriétés caractéristiques des combinaisons muriatiques. Il ne précipite pas le nitrate d'argent; il n'agit point sur la teinture de tournesol. Pour faire reparaître l'acide muriatique, il est nécessaire de détruire cet éther : sa combustion, par exemple, développe une grande quantité de cet acide, qui retrouve dès lors l'aptitude à rougir le tournesol et à précipiter le nitrate d'argent. Jusqu'à ce moment l'acide était demeuré dissimulé dans l'éther qu'il avait formé en s'unissant à l'alcool. Il s'y trouvait donc combiné tout autrement que dans les mu-

(1) *Sammtliche Werke*, t. II, p. 303; 1793.

(2) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, 1806, 1809. — *Traité de Chimie*, 2e édition, t. III, p. 283, 270, 278; 1818.

riates (chlorures); il y existait de la même manière que les éléments de l'eau, ceux de l'acide carbonique et ceux de l'ammoniaque existent dans les matières animales. Il en est de même de l'éther acétique, formé avec le concours de l'acide acétique et dans lequel cet acide a cessé d'être manifeste. En effet cet éther, étant distillé avec la potasse, reproduit l'acide acétique et l'alcool, c'est-à-dire les deux corps générateurs.

Seul, l'éther ordinaire ne retient aucune trace de l'acide sulfurique employé à le former; circonstance qui doit faire disparaître le nom d'éther sulfurique sous lequel il a été si longtemps désigné. Après avoir constaté cette différence, il devint nécessaire d'invoquer pour l'éther ordinaire une explication particulière : sa production fut alors attribuée par Fourcroy et Vauquelin à un phénomène de déshydratation, provoqué par l'acide sulfurique, et qui était, disaient-ils, accompagné par la séparation simultanée d'une portion du carbone de l'alcool (1). A la même époque remonte la découverte de l'acide sulfovinique (acide éthylsulfurique); c'est un composé d'alcool et d'acide sulfurique : cet acide est dissimulé, au même titre que l'acide chlorhydrique dans l'éther correspondant; il ne manifeste plus son action ni sur les sels de baryte, ni sur les sels de plomb, etc. Mais la nature propre de l'acide sulfovinique est demeurée longtemps controversée.

Quoi qu'il en soit, à la suite des travaux de Thenard relatifs aux éthers muriatique, nitreux, acétique, etc., les relations générales qui existent entre les éthers composés et les acides générateurs, ainsi que le caractère propre des combinaisons éthérées, se trouvèrent établies : un grand nombre d'idées nouvelles et très-importantes résultèrent de ces travaux. Nous en avons déjà signalé quelques-unes. Bornons-nous maintenant à faire remarquer la généralisation successive du mot éther. Appliqué d'abord à une substance unique et déterminée, il a fini par désigner toute une catégorie qui comprend aujourd'hui un nombre immense de principes définis; en effet, tout acide peut s'unir à l'alcool et former un éther correspondant. Parmi ces nouveaux composés, les uns conservent la volatilité et

(1) *Annales de Chimie*, t. XXIII, p. 203; 1797.

l'odeur pénétrante de l'éther ordinaire ; les autres, découverts depuis, sont, au contraire, tout à fait fixes, inodores, et ne participent plus en apparence aux propriétés physiques de l'éther ordinaire. Ce n'est pas tout : le même nom d'éther a été également appliqué aux combinaisons que les acides forment avec un grand nombre de principes analogues à l'alcool, tels que l'esprit-de-bois, l'huile de pommes de terre, l'éthal, etc. C'est ainsi que le nom d'éther s'est trouvé peu à peu détourné de sa signification originelle ; il a fini par désigner des composés, tels que le blanc de baleine, qui ne présentent pour ainsi dire aucune propriété commune avec le corps désigné autrefois sous la même dénomination. De semblables généralisations ont caractérisé dans tous les temps la nomenclature chimique, comme en témoigne l'origine des mots sel, acide, alcali, etc.

Les premières bases de la théorie véritable des éthers ayant été jetées, on ne tarda point à préciser davantage la relation qui existe entre l'alcool, l'éther ordinaire et les éthers composés. Gay-Lussac (1), comparant les analyses de Saussure et les densités gazeuses de l'alcool, de l'éther, du gaz oléfiant et de l'éther chlorhydrique, fut conduit à des rapprochements remarquables : il reconnut en effet que l'alcool et l'éther peuvent se représenter par de l'eau et du bicarbure d'hydrogène (gaz oléfiant) ; l'éther chlorhydrique se représente d'une manière analogue par de l'acide chlorhydrique et du bicarbure d'hydrogène, unis à volumes égaux.

Cette relation fut bientôt généralisée, d'abord par voie d'induction, puis par des expériences directes et précises. La découverte de l'éthal, de la cétine et la connaissance des relations exactes qui existent entre leurs compositions, conduisirent M. Chevreul (2) à regarder tous les éthers à oxacides comme susceptibles d'être représentés par l'union de l'hydrogène bicarboné avec les acides anhydres et les éléments de l'eau. Ici intervient une idée nouvelle, d'une grande importance et qui était demeurée jusque-là fort confuse. Elle est relative au rôle que l'eau joue dans la formation des éthers

(1) *Annales de Chimie*, t. XCV, p. 311 ; 1815.
(2) *Considérations sur l'analyse organique*, p. 192 ; 1824.

composés. En effet, lors de cette formation au moyen de l'alcool et d'un acide, les éléments de l'eau s'éliminent; au contraire, lors de la décomposition d'un éther par un alcali, la réapparition des mêmes générateurs est accompagnée d'une manière nécessaire par la fixation des éléments de l'eau. Par là s'expliquent en quelque façon le caractère propre des éthers et la dissimulation temporaire des acides qui s'y trouvent combinés. Les travaux de M. Chevreul sur les corps gras neutres, et les expériences précises par lesquelles il a établi que ces corps sont résolubles, dans des conditions analogues aux éthers composés, en acides gras et en glycérine, avec fixation des éléments de l'eau, contribuèrent surtout à porter l'attention sur ces nouvelles considérations. Cependant la relation exacte et pondérale qui existe entre les éthers à oxacides, leurs générateurs et l'eau éliminée dans la combinaison, n'avait point été précisée jusqu'aux expériences de MM. Dumas et Boullay (1).

A ces derniers savants revient l'honneur d'avoir fixé la constitution, l'équivalent et la densité de vapeur des principaux éthers composés. D'après leurs expériences, un éther composé est formé en général par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau : on peut formuler le même fait d'une autre manière en disant qu'un éther composé résulte de l'union de volumes égaux de vapeur d'alcool et de vapeur d'acide hydraté, avec séparation d'un même volume de vapeur d'eau : le volume de l'éther composé, pris à l'état gazeux, est le même que celui de l'alcool qui a concouru à le former. Il est facile de conclure de ces résultats que tout éther peut se représenter, comme composition et volume gazeux, soit par l'union du bicarbure d'hydrogène avec l'acide hydraté, soit par l'union de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire.

MM. Dumas et Boullay ont indiqué dès l'origine ces deux manières d'envisager les éthers; ils ont préféré le premier point de vue (combinaisons de bicarbure). Ils l'ont même étendu, non-seulement aux formules, mais aux propriétés chimiques des éthers. « L'hydrogène bicarboné, disent-ils, joue

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, p. 297; 1827; et t. XXXVII, p. 15; 1828.

» le rôle d'un alcali très-puissant, doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque, et qui en offrirait peut-être la plupart des réactions s'il était, comme lui, soluble dans l'eau. » Le second point de vue (combinaisons d'éther ordinaire) a été développé surtout par Berzelius et par M. Liebig. Cette double manière de voir répond à la double théorie des sels ammoniacaux, lesquels, comme on le sait, peuvent se représenter, soit par l'ammoniaque unie à l'acide hydraté, soit par l'oxyde d'ammonium combiné à l'acide anhydre.

Quelques années après les découvertes de MM. Dumas et Boullay sur la théorie des éthers, cette théorie reçut une généralisation inattendue. En effet, les expériences de MM. Dumas et Peligot (1) ont prouvé que l'esprit-de-bois, liquide volatil formé dans la distillation du bois, jouit de propriétés analogues à celles de l'alcool; l'esprit-de-bois donne naissance à des éthers composés aussi nombreux, formés exactement suivant les mêmes lois, et jouissant des mêmes propriétés générales. Les éthers composés de l'esprit-de-bois peuvent se représenter par l'union de 1 équivalent d'esprit-de-bois et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau. L'esprit-de-bois peut également perdre la moitié de son oxygène sous forme d'eau et produire de l'éther méthylique, analogue à l'éther ordinaire. Enfin il peut s'oxyder, perdre 2 équivalents d'hydrogène en gagnant 2 équivalents d'oxygène, et produire de l'acide formique; ce qui constitue une nouvelle réaction parallèle à celle en vertu de laquelle l'alcool produit de l'acide acétique. Bref, entre les combinaisons de l'alcool et celles de l'esprit-de-bois existe une symétrie parfaite. A chaque corps dérivé de l'alcool, répond presque toujours un corps dérivé de l'esprit-de-bois, formé dans des conditions presque identiques, doué de propriétés semblables, et dont la formule se construit en retranchant de la formule du composé alcoolique 2 équivalents de carbone et 2 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire la même différence qui existe entre la formule de l'alcool et celle de l'esprit-de-bois. L'existence et les propriétés de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 5; 1835.

l'esprit-de-bois permettent donc de généraliser les résultats déduits de l'étude de l'alcool.

Une constitution analogue à celle de l'alcool et de l'esprit-de-bois appartient à l'éthal. Ce corps avait été obtenu par M. Chevreul en saponifiant le blanc de baleine, puis analysé et caractérisé par ce savant (1). Les rapprochements qui existent entre l'éthal et l'alcool ont été complétés par MM. Dumas et Peligot (2). Ces savants ont établi que l'éthal peut former : 1° des éthers composés, en s'unissant aux acides à équivalents égaux avec élimination de 2 équivalents d'eau; 2° un carbure d'hydrogène, l'éthalène, analogue au gaz oléfiant, mais huit fois aussi condensé; 3° on a reconnu depuis que l'éthal engendre un acide formé par la perte de 2 équivalents d'hydrogène et par la fixation de 2 équivalents d'oxygène, à la manière de l'acide acétique, etc. A chaque corps dérivé de l'alcool ordinaire, correspond en général un corps dérivé de l'éthal et formé par une réaction parallèle : la formule de ce dérivé se construit en ajoutant à la formule du composé alcoolique 28 équivalents de carbone et 28 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire la même différence qui existe entre la formule de l'alcool et celle de l'éthal.

C'est ainsi que l'alcool est devenu le type d'une classe entière de composés. Tous ces composés sont aujourd'hui désignés sous le nom générique d'*alcools* : alcool *ordinaire* ou *éthylique*, alcool *méthylique* (esprit-de-bois), alcool *éthalique*. Tous possèdent les mêmes propriétés générales, et donnent naissance à des composés analogues. Tout ce qui a été dit de l'alcool ordinaire et de ses éthers s'applique aux autres alcools et à leurs éthers : il suffit de connaître les composés de l'alcool ordinaire pour prévoir l'existence, la formule et le mode de formation des composés correspondants produits par les autres alcools. Cette généralisation des propriétés d'un corps, devenu ainsi le type de toute une classe, est d'autant plus digne de remarque, qu'elle a pris, par les progrès successifs de la science, un caractère de plus en plus frappant de précision et de régularité.

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 161, 170, 444; 1823.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 5; 1836.

En effet, aux trois alcools précédents est bientôt venu se joindre un alcool nouveau dont la découverte a achevé de généraliser la théorie. C'est l'alcool amylique (1), découvert par M. Cahours dans les résidus de la fermentation vineuse. Cet alcool est apte à former : 1° des éthers composés; 2° un carbure d'hydrogène, l'amylène, analogue au gaz oléfiant; 3° un éther simple; 4° un acide analogue à l'acide acétique et identique avec l'acide valérianique. A chaque corps dérivé de l'alcool ordinaire répond en général un corps dérivé de l'alcool amylique : sa formule se construit en ajoutant à celle du composé alcoolique 6 équivalents de carbone et 6 équivalents d'hydrogène.

§ 7.

Aldéhydes. — Définitions des alcools.

En même temps que le nombre des alcools recevait de nouveaux accroissements, la multitude de leurs dérivés augmentait chaque jour. Parmi ces dérivés, les uns appartiennent aux catégories des éthers, des carbures d'hydrogène, des radicaux composés, des acides, etc., tous corps dont il a déjà été question dans les paragraphes précédents. D'autres, au contraire, appartiennent à des groupes nouveaux ; parmi ces derniers, les corps qui présentent le plus d'intérêt sont les aldéhydes.

Leur découverte est liée à l'étude de l'oxydation des alcools. En effet, c'est en oxydant l'alcool avec ménagement, que l'on a formé l'aldéhyde ordinaire (2). L'aldéhyde est un composé extrêmement volatil, entrevu par Döbereiner, étudié et définitivement fixé dans la science par M. Liebig (3). Dérivé de l'alcool par simple perte de 2 équivalents d'hydrogène, l'aldéhyde en retient le carbone et l'oxygène. Il constitue, par sa composition et par ses propriétés, un corps intermédiaire entre l'alcool et l'acide acétique. Sous l'influence des agents d'oxydation, il peut fixer encore 2 équivalents d'oxygène et

---

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 81; 1839; et t. LXV, p. 193; 1840. — BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 294; 1844.

(2) *Alcool déshydrogéné.*

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 289; ; 1835.

se changer en acide acétique. D'après ces résultats, on voit que l'oxydation de l'alcool s'opère en deux temps : dans le premier moment, ce corps perd de l'hydrogène, sans rien gagner; dans le deuxième moment, il gagne de l'oxygène, sans perdre davantage d'hydrogène.

L'aldéhyde n'est point un être unique et sans analogue; à chacun des alcools cités tout à l'heure répond en général un aldéhyde. Le nombre des aldéhydes connus aujourd'hui est même plus grand que celui des alcools. En effet, on a découvert un grand nombre de principes naturels, doués des mêmes caractères fondamentaux que les aldéhydes et notamment aptes à se changer en acides par simple fixation de 2 équivalents d'oxygène. La plupart des essences oxygénées jouent le rôle d'aldéhydes. On a déjà signalé les métamorphoses de l'un de ces aldéhydes naturels, l'essence d'amandes amères; elles ont servi de type à l'étude d'un grand nombre d'autres (1). Citons encore l'essence de cannelle ou aldéhyde cinnamique (2), l'essence de reine de prés ou aldéhyde salicylique (3), l'essence de cumin ou aldéhyde cuminique (4), l'aldéhyde anisique (5), enfin le camphre lui-même (6).

Les faits qui précèdent montrent quelle importance présentent la découverte, l'étude et la synthèse des alcools, et combien est nombreuse et variée la série de leurs dérivés. Cette importance des alcools est nettement résumée dans les paroles suivantes : « Découvrir ou caractériser un corps comme al- » cool, c'est enrichir la chimie organique d'une série de pro- » duits analogues à ceux que représente en chimie minérale » la découverte d'un métal nouveau (7). » Ajoutons d'ailleurs que la découverte d'un éther bien caractérisé, et qui n'appar-

---

(1) Liebig et Wöhler, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 273; 1831.

(2) Dumas et Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 305; 1834.

(3) Piria, même Recueil, 2e série, t. LXIX, p. 281; 1838.

(4) Cahours et Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 60; 1841.

(5) Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 484; 1845.

(6) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 96; 1858.

(7) Dumas et Stas, *Ann. de Chimie de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 114; 1839.

tient à aucune série déjà connue, équivaut à celle d'un alcool, puisque rien n'est plus facile que de changer un éther dans l'alcool correspondant.

Dans le développement progressif des sciences, les idées fondamentales demeurent presque toujours entourées de quelque obscurité, durant les premiers moments qui suivent leur découverte. La notion des alcools n'a point échappé à cette loi générale. En effet, les opinions sur la nature réelle des alcools et sur le caractère véritable des composés qui doivent être rangés dans cette catégorie ne furent point arrêtées tout d'abord. Pendant quelque temps, on voulut tirer la définition des alcools de la proportion d'oxygène qu'ils renferment; mais cette définition ne put subsister, parce qu'elle conduisait à regarder comme des alcools véritables des composés d'un ordre tout différent, tels que l'acétone et le camphre, dont la fonction se rapproche plutôt des aldéhydes; tels que le composé singulier désigné tour à tour sous les noms d'acide phénique et d'alcool phénique; tels enfin que l'indigo lui-même. On a encore proposé de caractériser les alcools par la relation plus précise qui existe entre l'alcool et l'acide acétique; mais cette relation s'applique également à des corps qui ne sont point des alcools. Aujourd'hui les idées ont été fixées par une longue suite de discussions et de découvertes: la seule définition précise des alcools qui puisse être donnée est celle que l'on tire de leur propriété fondamentale, on veut dire de la propriété de former des éthers (*voir* p. CXXVIII).

§ 8.

Séries homologues. — Essais divers de classification.

Au milieu de ces fluctuations d'opinions qui accompagnent toute évolution capitale des théories scientifiques, les chimistes arrivèrent à établir une relation d'un tout autre ordre et d'un caractère extrêmement général entre les divers composés organiques et particulièrement entre les alcools : c'est la relation dite d'homologie. En voici l'origine.

La découverte de l'alcool amylique a mis dans tout son jour un lien très-remarquable et déjà pressenti, entre la composi-

tion des alcools, celle des acides et celle des carbures auxquels les alcools peuvent donner naissance. Si l'on compare la composition des quatre alcools

Méthylique	$C^2H^4O^2$
Éthylique	$C^4H^6O^2$
Amylique	$C^{10}H^{12}O^2$
Éthalique	$C^{32}H^{34}O^2$

celle des carbures d'hydrogène,

Gaz oléfiant	C^4H^4
Amylène	$C^{10}H^{10}$
Éthalène	$C^{32}H^{32}$

et celle des acides correspondants,

Formique	$C^2H^2O^4$
Acétique	$C^4H^4O^4$
Valérianique	$C^{10}H^{10}O^4$
Palmitique	$C^{32}H^{32}O^4$

il est facile de reconnaître que les formules des divers composés, caractérisés par une fonction chimique commune, ne diffèrent deux à deux que par un certain multiple du nombre constant C^2H^2. Or, au moment de la découverte de l'alcool amylique, on connaissait déjà un grand nombre d'acides qui, sans dériver d'un alcool connu, pouvaient à juste titre venir se ranger dans la dernière des séries précédentes. En effet, leurs propriétés chimiques sont analogues ; leurs propriétés physiques et leur équivalent varient d'une manière progressive ; enfin leur composition ne diffère de celle des acides compris dans cette série que par un certain multiple du même nombre constant, C^2H^2.

C'est ainsi que les acides

Butyrique	$C^8H^8O^4$
Caproïque	$C^{12}H^{12}O^4$
OEnanthylique	$C^{14}H^{14}O^4$
Caprique	$C^{20}H^{20}O^4$
Coccinique	$C^{26}H^{26}O^4$
Myristique	$C^{28}H^{28}O^4$
Margarique	$C^{34}H^{34}O^4$
Stéarique	$C^{36}H^{36}O^4$

tient ... à juste titre des quatre acides
puis ...
l'al...

....	$C^2 H^2 O^4$
....	$C^4 H^4 O^4$
....	$C^{10} H^{10} O^4$
....	$C^{32} H^{32} O^4$

... constitue la série des *acides gras*.
... rapprochements sortaient des faits eux-
... pour n'être pas aperçus. Or
... acides étant admise », on est con-
... M. Dumas :
... un éther et un hydrogène car-
... chacun d'eux;
... aldehyde et un acétone, également cor-
... de ces acides;
... qu'à l'aide des agents oxydants on peut
... acétique en acide formique, de même on
... en agissant sur l'acide margarique on pourra
... des acides » analogues, dont l'équiva-
...

... conclusion résultait déjà d'une manière non
... expériences de Laurent sur l'oxydation de l'acide
... En effet, on a vu plus haut comment un acide
... à l'action oxydante de l'acide nitrique, fournit
... les termes nombreux de deux séries d'acides,

... volatils, tels que :

L'acide caprique	$C^{20} H^{20} O^4$
L'acide caprylique	$C^{16} H^{16} O^4$
L'acide œnanthylique	$C^{14} H^{14} O^4$
L'acide caproïque	$C^{12} H^{12} O^4$
L'acide valérique	$C^{10} H^{10} O^4$
L'acide butyrique	$C^8 H^8 O^4$
L'acide propionique	$C^6 H^6 O^4$
L'acide acétique	$C^4 H^4 O^4$

... par DUMAS, t. VI, p. 577; 1843. — Voir aussi DUMAS et ... de Physique, 3e série, t. LXXIII, p. 165, 166; 1840.
... de Physique, 2e série, t. LXVI, p. 175; 183..

tous corps analogues par leur composition à l'acide stéarique et représentés également au moyen de 4 équivalents d'oxygène, unis à un même carbure d'hydrogène plus ou moins condensé ;

2°. Des acides fixes, tels que :

L'acide subérique......	$C^{16}H^{14}O^{8}$
L'acide pimélique.......	$C^{14}H^{12}O^{8}$
L'acide adipique........	$C^{12}H^{10}O^{8}$
L'acide succinique......	$C^{8}H^{6}O^{8}$
L'acide oxalique.......	$C^{4}H^{2}O^{8}$

tous corps moins hydrogénés et plus oxygénés que les acides volatils correspondants. Ce sont là évidemment des séries du même ordre que celles qui dérivent des alcools.

Ce n'est pas tout : on a observé dans d'autres expériences une série de carbures d'hydrogène correspondants et qui se rattachent encore aux alcools. En effet, nous avons montré dans les pages précédentes comment les acides gras, distillés avec un alcali, fournissent les carbures d'hydrogène suivants :

Le caprylène.............	$C^{16}H^{16}$
L'œnanthylène............	$C^{14}H^{14}$
L'amylène...............	$C^{10}H^{10}$
Le butylène..............	$C^{8}H^{8}$
Le propylène............	$C^{6}H^{6}$
Le gaz oléfiant............	$C^{4}H^{4}$

Le rapprochement de tous ces résultats, comparés à ceux que fournit l'étude des alcools, a conduit les chimistes à grouper une multitude de composés organiques suivant un certain nombre de séries formées d'après une loi régulière et commune. A l'alcool ordinaire, $C^{4}H^{6}O^{2}$, répond toute une série d'alcools représentés par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$, tous doués de propriétés physiques et chimiques, les unes semblables, les autres modifiées graduellement avec l'équivalent et conformément à une progression régulière. L'alcool méthylique, l'alcool ordinaire, l'alcool amylique et l'alcool éthalique sont les premiers termes connus de cette série ; leur découverte a conduit depuis à celle d'un grand nombre d'alcools analogues. Au gaz oléfiant, $C^{4}H^{4}$, répond de même toute une série de car-

bures d'hydrogène $C^{2n}H^{2n}$, doués de propriétés analogues et présentant la même composition, avec une condensation différente. A l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, se rattache également la série des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, laquelle commence à l'acide formique et se termine aux acides gras proprement dits, etc. A l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, répondent encore les acides $C^{2n}H^{2n-2}O^8$; à l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$, répondent les aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, etc. D'après ces résultats, il semble que tous les corps d'une même série ne sont que les variantes d'un même type général; la connaissance d'un certain nombre de termes d'une série conduit à prévoir celle de tous les autres, à découvrir la nature de leurs propriétés physiques et chimiques les plus essentielles et jusqu'aux conditions de leur formation. En effet, entre les séries précédentes et celle des alcools, il existe des liens plus étroits que ceux des formules : car on vient de dire qu'un alcool peut engendrer le carbure, l'aldéhyde et les acides qui renferment la même proportion de carbone.

Mais avant d'aller plus loin, pour compléter l'histoire de la science, il est nécessaire de revenir sur les essais qui ont été faits à diverses époques pour classer l'ensemble des composés organiques.

Déjà Lavoisier (1) regardait les carbures d'hydrogène comme des radicaux combustibles, et les composés oxygénés comme leurs oxydes. La simplicité de composition que présentent les carbures les désignait en effet tout naturellement comme la source probable des autres composés. A la suite des recherches de M. Faraday sur les carbures d'hydrogène et des découvertes relatives aux éthers, l'attention se porta sur ces idées d'une manière toute particulière : comme exemple des préoccupations qui s'agitaient dans les esprits, il y a trente ans, il suffira de citer la tentative de R. Herrmann (2). En 1830, ce savant essayait de classer les composés organiques, en les regardant comme formés par l'union des carbures d'hydrogène, tantôt avec l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, tantôt avec l'eau et le bioxyde d'hydrogène, tantôt enfin avec l'am-

---

(1) *Traité de Chimie*, t. I, p. 123, 124; 1793.

(2) *Jahresbericht von Berzelius, für* 1830, p. 110, traduction allemande.

moniaque et les acides nitreux ou nitrique. Mais les connaissances chimiques étaient alors trop imparfaites pour permettre de poursuivre l'application systématique de semblables idées à l'ensemble des combinaisons organiques. On a vu ailleurs quel rôle MM. Dumas et Boullay font jouer aux carbures d'hydrogène dans la théorie des éthers. Les radicaux admis par M. Liebig dans l'interprétation des mêmes phénomènes sont également des carbures d'hydrogène.

Vers 1836 (1) Laurent, à la suite de ses travaux sur la naphtaline, entreprit une nouvelle tentative pour grouper tous les composés organiques autour des carbures d'hydrogène. D'après les vues qu'il développe, ces corps sont des types ou radicaux fondamentaux : en perdant de l'hydrogène, avec ou sans substitution de cet élément par le chlore, par l'oxygène, etc., ils donnent naissance aux autres composés organiques. Le tableau des dérivés d'un même carbure et l'indication des relations qu'ils peuvent offrir dans leurs formules et dans leurs fonctions se trouvent exposés par Laurent avec de longs développements. En définitive, toute cette théorie repose sur l'élimination successive de l'hydrogène et du carbone contenus dans le composé fondamental. D'après Laurent, « les moyens » des chimistes font converger les composés hydrocarbonés » vers des combinaisons de plus en plus simples, en suivant » une marche inverse de celle de la nature végétale. » La classification qu'il propose est très-nette en ce qui concerne les carbures et leurs produits de substitution, c'est-à-dire les corps dont l'étude a servi à construire cette classification. A cet égard, elle renferme les premiers germes de la théorie des homologues, et elle a rendu par là de très-grands services. Mais il suffit de jeter les yeux sur les applications que Laurent en fait à la mannite, au sucre de canne et aux principes fixes naturels, pour juger de la stérilité des idées qui en font la base, en dehors du cercle des composés volatils sur lesquels elles ont été fondées. Cependant, à la suite des découvertes qui se succédaient rapidement, les théories de Laurent ne tardèrent point à se transformer et à recevoir une expression plus pré-

(1) *Annales de Chimie de Physique*, 2e série, t. LXI, p. 125; 1836.

cise et plus étendue. En effet, les études relatives aux alcools donnèrent aux idées leur direction définitive, et fixèrent les relations entre ces alcools et les autres composés volatils, notamment entre les alcools et les carbures d'hydrogène.

Frappé par la simplicité des rapprochements de cette nature qui ont été exposés plus haut, Gerhardt a cru pouvoir y ramener tous les phénomènes; il en a fait la base de la classification des composés organiques (1). Dans le livre publié en 1845 par ce savant, tout composé défini devient le type de certaines séries de composés *homologues* dont la formule ne diffère du premier terme que par le nombre C^2H^2 répété 1, 2, 3,..., *n* fois; les propriétés physiques et chimiques de tous ces corps peuvent se déduire de celles du premier composé suivant les mêmes lois régulières qui lient tous les alcools et tous les acides à l'un quelconque d'entre eux. La classification des composés organiques ainsi comprise repose d'abord sur une certaine relation entre leur carbone et leur hydrogène; on peut aisément la ramener à l'étude de certains carbures fondamentaux. Dans les plus importants, le carbone et l'hydrogène sont contenus à équivalents égaux; dans les autres, le carbone prédomine en général sur l'hydrogène; mais on retrouve entre les termes, pris deux à deux, la même différence constante de composition, toujours exprimée par un carbure équivalent au gaz oléfiant. Tels sont, par exemple, les carbures d'hydrogène, homologues de la benzine; tels, dans un ordre de faits tout différent, les acides homologues de l'acide oxalique. Les composés qui renferment dans leur équivalent la même proportion de carbone, unie avec une quantité variable d'hydrogène, se rattachent les uns aux autres, dans cette classification, par des liens plus étroits que les composés qui ne contiennent pas le même nombre d'équivalents de carbone. Il semble, en effet, qu'il suffirait de brûler graduellement l'hydrogène d'un corps, sans en attaquer le carbone, pour passer des composés dans lesquels les deux éléments sont contenus à équivalents égaux, à ceux dans lesquels le carbone prédomine, puis à des corps de plus en plus oxygénés. C'est ainsi, par exemple, que l'on passe de l'alcool,

(1) *Précis de Chimie organique*, par CH. GERHARDT, deux volumes; 1844-1845.

$C^4H^6O^2$, à l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, puis à l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, puis enfin à l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$. L'hydrogène diminue, l'oxygène augmente peu à peu, tandis que le carbone demeure invariable. En brûlant le carbone à son tour, on retombe sur les homologues inférieurs. On voit clairement ici comment la classification fondée sur les homologues range les corps suivant une sorte d'échelle de combustion telle, que, les termes supérieurs étant donnés, on peut espérer former successivement tous les corps moins riches en hydrogène et en carbone.

On voit en même temps par quels liens les idées de Gerhardt se rattachent à la théorie de Laurent. Aussi Gerhardt, reproduisant à peu près les paroles de Laurent citées plus haut, avait-il caractérisé sa classification par ces paroles déjà signalées au début de notre Introduction : « J'y démontre que le » chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, » détruit, opère par analyse; que la force vitale seule opère par » synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces » chimiques. Il en résulte qu'une bonne classification ne peut » être basée que sur les produits de décomposition des » corps. (1) »

Il développait les avantages de cette classification, en faisant observer qu'elle assemble les corps suivant des groupes « qui présentent entre eux une connexion telle, qu'on peut, à » l'aide de la composition, des fonctions chimiques et des mé» tamorphoses d'un seul individu pris dans un semblable » groupe, prévoir la composition, les fonctions chimiques et » les métamorphoses de tout autre individu faisant partie du » même groupe. Elle a l'avantage de signaler immédiatement » les lacunes à combler et d'assigner à l'avance une place à tous » les corps qui sont à découvrir; elle en prévoit même la ma» nière d'être, pourvu qu'on connaisse déjà les réactions pro» pres à quelques substances de la même série homologue. »

Les mérites attribués par Gerhardt à sa classification ont été en grande partie justifiés par les applications auxquelles elle a donné naissance : c'est un guide qui a conduit à bien des découvertes. Elle a jeté une vive clarté sur l'étude de presque

---

(1) GERHARDT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 498; 1842.

toutes les matières volatiles et de la plupart des composés organiques produits sous l'influence des réactifs. On peut cependant reprocher à cette classification d'être trop exclusive, de tendre à effacer toute considération qui ne repose point sur des formules, et à rejeter dans l'ombre la plupart des phénomènes d'isomérie. S'il est vrai de dire qu'elle comprend dans ses cadres réguliers tous les cas possibles de combinaisons hydrocarbonées, il est nécessaire d'ajouter qu'elle ne suffit pas pour en assigner d'avance la fonction chimique et les propriétés. Aussi n'est-elle d'aucune utilité dans l'étude des principes les plus essentiels de la végétation. Presque tous les auteurs qui ont voulu l'appliquer aux principes sucrés, à l'amidon, au ligneux, aux hydrates de carbone, ont été conduits à mutiler l'histoire de ces substances fondamentales. Quoi qu'il en soit de ces réserves, la classification systématique fondée sur les séries homologues est adoptée aujourd'hui par presque tous les chimistes à l'égard des composés volatils. Dans cette étude, elle résume, sous une forme concise, les relations capitales qui existent entre les carbures d'hydrogène et les autres composés organiques.

Le succès obtenu par la classification qui vient d'être développée avait été précédé et a été suivi par une multitude d'essais analogues qu'il serait trop long de signaler ici, parce qu'ils se rapportent moins directement avec la pensée générale de cet ouvrage. En dernier lieu, Gerhardt a essayé de réunir sous une expression commune, la théorie des radicaux symboliques, celle des substitutions et celle des homologues. Il a réduit tous les composés organiques à quatre types fondamentaux, l'hydrogène, l'eau, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, sortes de moules généraux dans lesquels il s'efforce de faire rentrer toutes les substances et tous les phénomènes chimiques. Mais il nous paraît inutile d'exposer en détail de telles conceptions qui ne sont d'aucune application au point de vue qui nous préoccupe. En effet, elles conduisent à opérer sur les rapports numériques des éléments (1), et non sur les corps eux-mêmes, en rapportant toutes les réactions à une unité type, nécessaire-

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 586 ; 1856.

ment imaginaire. Bref, elles enlèvent aux phénomènes tout caractère réel, et substituent à leur exposition véritable une suite de considérations symboliques sur lesquelles l'esprit s'exerce avec plus de facilité que sur les réalités proprement dites. Les prétentions et les effets de semblables théories ne sont point sans analogie avec ces machines syllogistiques inventées au moyen âge, dans le but de ramener toutes les questions et tous les problèmes à un certain nombre de catégories logiques, déterminées d'avance : d'où résultait d'une manière nécessaire leur solution rationnelle.

Les symboles de la chimie présentent à cet égard d'étranges séductions, par la facilité algébrique de leurs combinaisons et par les tendances de l'esprit humain, naturellement porté à substituer à la conception directe des choses, toujours en partie indéterminée, la vue plus simple et plus complète en apparence de leurs signes représentatifs. Ce serait méconnaître étrangement la philosophie des sciences naturelles et expérimentales que d'attribuer à de semblables mécanismes une portée fondamentale. En effet, dans l'étude des sciences, tout réside dans la découverte des faits généraux et dans celle des lois qui les rattachent les uns aux autres. Peu importe le langage par lequel on les exprime; c'est une affaire d'exposition, plutôt que d'invention véritable : les signes n'ont de valeur que par les faits dont ils sont l'image. Mais les conséquences logiques d'une idée ne changent point, quelle que soit la langue dans laquelle on la traduit. Aussi est-il plus facile qu'on ne le croit communément de construire après coup et à l'aide de procédés de ce genre une théorie prétendue rationnelle, propre à grouper sous des signes nouveaux tout un ensemble de faits dont le lien général a été déjà reconnu et précisé par des expériences antérieures. Quoi que l'on en ait dit, les discussions que l'on pourrait établir à cet égard ne touchent point aux idées fondamentales de la science. On a trop souvent désigné en chimie organique sous le nom de systèmes nouveaux, de théories nouvelles, des variations individuelles et peu importantes dans les symboles que l'on destinait à représenter les mêmes faits, les mêmes analogies, les mêmes généralisations exprimées jusque-là sous des formes de langage à peine différentes et acceptées de tout le monde. Mais ces

[illegible] sont plus nuisibles [illegible] chimie organique. Elles [illegible] conceptions aux lois plus [illegible] elles obscurcissent conti- [illegible] les idées et l'enchaînement [illegible] elles tendent à enlever à la

[illegible] systèmes construits en chimie or- [illegible] présentent ce caractère com- [illegible] à peu près exclusivement sur la [illegible] formules. Ce sont des théories [illegible] de faits. Aussi est-il arrivé bien [illegible] prendre les propriétés des nombres [illegible] pour les propriétés mystérieuses [illegible] analogue à celle des pythagori- [illegible] justifiée par la nature des sciences [illegible] pourrait trouver les raisons historiques de [illegible] dans le caractère abstrait sous lequel [illegible] éléments sont envisagés au point de vue chi- [illegible] les origines de la chimie moderne. La révo- [illegible] opérée en chimie à la fin du siècle dernier a [illegible], par une nomenclature et par des signes [illegible] idées générales d'une science transformée, et [illegible] telle tentative a excité depuis bien des esprits [illegible]. Mais toutes ces innovations ne sauraient [illegible] portée ni le même caractère que la pre- [illegible] facile de reconnaître qu'elles sont relatives à la [illegible] présenter les idées, plutôt qu'aux idées mêmes. [illegible] l'avenir de la chimie, et ses progrès au delà des [illegible] elle demeure jusqu'ici renfermée, les relations [illegible] établies aujourd'hui entre les phénomènes que nous [illegible] sont fixées d'une manière définitive. Il est pos- [illegible] que ces relations soient incomplètes; peut-être un jour [illegible] elles à ne plus constituer que les fragments d'une [illegible] plus compréhensive et plus profonde. Cependant on [illegible] affirmer avec toute assurance qu'elles n'en persisteront [illegible] ce qu'elles ont de vraiment essentiel; car tel [illegible] des sciences fondées sur l'observation et sur [illegible]

Au milieu de ces variations incessantes dans la forme apparente et dans le langage de la chimie organique, se sont établies un certain nombre de relations générales dont la connaissance seule constitue cette science. Ce sont ces relations générales, presque toujours dissimulées sous des formules individuelles et hypothétiques, mais sur lesquelles repose en réalité toute la prévision des phénomènes, que l'on s'efforce de dégager dans le présent ouvrage ; on cherche à y réduire l'exposition des faits à leurs liens expérimentaux véritables, fondés sur l'analyse et sur la synthèse et limités aux seules conditions déterminantes. Toutes les fois que deux systèmes conduisent, sous des formes diverses, aux mêmes conséquences, on a tâché de remonter jusqu'à l'idée qui leur était commune, pour la mettre en évidence et pour en faire la base des raisonnements et des prévisions futures. En effet, ce que l'on doit chercher surtout dans la représentation d'une idée, ce n'est pas à la particulariser par des symboles individuels, pour en faire une sorte de propriété ; mais il faut au contraire lui donner l'expression la plus générale, la plus abstraite possible et la plus dégagée d'hypothèses, afin que ses conséquences et ses rapports d'analogie avec l'ensemble des phénomènes connus apparaissent dans toute leur simplicité. C'est ainsi qu'en physique les discussions sur les propriétés générales de la matière, telles que la divisibilité, la porosité, l'impénétrabilité, etc., et sur l'application de ces propriétés à l'explication des phénomènes calorifiques, électriques, magnétiques, lumineux, etc., après avoir été longtemps controversées, ont fini par disparaître; l'accumulation des découvertes a obligé les savants à exclure toute explication vague, pour rapporter constamment les faits à des relations simples, claires et vraiment déterminées.

Ce n'est pas que l'on veuille proscrire dans cet ouvrage toute opinion théorique fondée sur des hypothèses, sur des inductions plus ou moins vraisemblables et destinée, soit à établir des liens plus étendus entre les phénomènes chimiques, soit à jeter un jour nouveau sur les relations philosophiques qui existent entre la chimie et l'ensemble des connaissances humaines. Loin de là ; mais, pour atteindre un but aussi essentiel, il est indispensable de dégager les relations générales, qui constituent la doctrine véritable, de cette scolastique étroite et su-

perflue, qui semble enfermer les opinions chimiques dans une région séparée de toutes les autres sciences.

§ 9.

Nouveaux alcools.

Revenons maintenant à l'exposition des découvertes qui ont été réalisées dans l'étude des alcools, ces composés fondamentaux de la chimie organique. Après les alcools ordinaire, méthylique, éthalique, amylique, les premiers qui furent découverts ensuite appartiennent à la même série homologue.

A côté de ces quatre alcools sont venus se ranger, dans l'ordre chronologique de leur découverte : l'alcool cérotique (1) et l'alcool mélissique (2), analogues à l'éthal et extraits, l'un de la cire de Chine, l'autre de la cire d'abeilles;

L'alcool caprylique (3), obtenu dans la réaction des alcalis sur l'huile de ricin;

L'alcool butylique (4) et l'alcool propylique (5), extraits, comme l'alcool amylique, des résidus volatils de la fermentation des matières sucrées.

Tous ces alcools se rattachent à une même série générale : ils peuvent se représenter par les éléments de l'eau, unis à divers carbures d'hydrogène, dont la composition est la même que celle du gaz oléfiant. Leur existence était prévue, comme l'est dès à présent celle des alcools intermédiaires compris dans la même série; seulement tous ces corps avaient été découverts au hasard et comme par accident dans l'étude des principes naturels, tant qu'on n'a point connu les méthodes générales relatives à la synthèse des alcools, qui sont expo-

---

(1) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 201; 1848.

(2) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 144; 1849.

(3) BOUIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 77; 1855.

(4) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 129; 1854.

(5) CHANCEL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 410; 1853. — *Voir* aussi BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 399; 1855.

sées dans le Livre II de cet ouvrage, et qui permettent maintenant de préparer chaque alcool au moyen d'un carbure d'hydrogène correspondant.

A chacun des alcools précédents répondent des éthers, des carbures d'hydrogène, des alcalis, des radicaux métalliques composés, des acides, des aldéhydes, etc., en un mot tout l'ensemble des dérivés parallèles à ceux de l'alcool ordinaire.

Aucun alcool en dehors de la série homologue de l'alcool ordinaire n'était connu avec certitude, lorsque M. Cannizzaro, renversant la réaction par laquelle les alcools fournissent des aldéhydes, réussit à transformer un certain nombre d'aldéhydes dans les alcools correspondants. Les alcools ainsi obtenus appartiennent à des séries nouvelles, dans lesquelles le nombre d'équivalents de l'hydrogène est inférieur à celui du carbone. Tels sont notamment l'alcool benzylique (1) préparé au moyen de l'essence d'amandes amères, et son homologue, l'alcool cyménique, formé avec l'essence de cumin (2); l'alcool anisique (3), etc.

L'alcool cinnamique, autre alcool, dans lequel le rapport du carbone à l'hydrogène est encore plus faible que dans les corps précédents, a été préparé au moyen du storax (4).

Plus récemment la découverte de l'éther allyliodhydrique (5) a conduit à celle des éthers et de l'alcool correspondants : ce dernier constitue l'alcool allylique (6), remarquable par les liens qu'il présente à l'égard des essences de Crucifères.

L'alcool acétylique (7) a été formé récemment par synthèse, au moyen du carbure d'hydrogène auquel cet alcool répond.

---

(1) Cannizzaro, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 129; 1853.

(2) Kraut, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 66; 1854.

(3) Cannizzaro et Bertagnini, *Cimento*, t. I, p. 99; 1855.

(4) E. Kopp, *Jahresb von Liebig, für* 1849, p. 450. — Toel, même Recueil, p. 452. Strecker a donné la vraie formule de cet alcool, même Recueil, p. 454.

(5) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1855. — *Voir* ce qui est dit au bas de la page cxiii.

(6) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 286; 1856. — Zinin, Cahours et Hofmann, cités dans le Mémoire précédent, p. 290.

(7) Berthelot, 1860.

Enfin des études récentes, destinées à définir le rôle et la constitution des principes immédiats naturels et fondées sur des méthodes nouvelles et générales, ont conduit à définir la fonction réelle de plusieurs de ces principes et à les caractériser comme des alcools véritables. Tels sont notamment la cholestérine (1) ou alcool cholestérique, l'un des principes les plus répandus dans l'économie humaine, la méconine (2), principe cristallisable de l'opium, et le camphre de Bornéo (3) ou alcool campholique. Ce dernier est le type d'une nouvelle série d'alcools; il offre un très-grand intérêt en raison des liens qu'il présente à l'égard d'un grand nombre d'essences naturelles. En effet, le carbure d'hydrogène correspondant à cet alcool déshydraté se rencontre dans la nature sous des états isomériques très-multipliés; c'est lui qui constitue la partie principale des essences de térébenthine, de citron, d'orange, de bergamote, de lavande, etc., etc. La plupart des essences oxygénées semblent résulter de ce carbure par voie d'oxydation; le camphre ordinaire constitue l'aldéhyde campholique, etc.

L'ensemble de ces résultats, joints à ceux qui vont suivre, conduit à désigner sous le nom d'*alcool* tout principe neutre, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, apte à se combiner *directement* à un acide quelconque, avec élimination d'eau : d'où résulte la formation de composés neutres, doués de la propriété de reproduire leurs générateurs, en fixant de nouveau les éléments de l'eau (4). Bref, ce qui caractérise un alcool, ce n'est pas sa composition, c'est sa fonction chimique, sa propriété de former des éthers. Cette propriété est aussi générale, aussi importante et aussi nettement caractérisée en chimie organique que les propriétés toutes différentes en vertu desquelles les acides et les bases, en chimie minérale, sont caractérisés par leurs sels.

Les séries d'alcools à 2 équivalents d'oxygène aujourd'hui

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 54; 1859.

(2) BERTHELOT, même Recueil, p. 78; 1859.

(3) BERTHELOT, même Recueil, p. 78; 1859.

(4) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 298; 1856; et t. LVI, p. 52; 1859.

connues appartiennent à cinq formules générales qui comprennent 16 termes :

$C^{2n}H^{2n+2}O^2$, alcool ordinaire et ses homologues (9 termes),
$C^{2n}H^{2n}O^2$, alcools acétylique et allylique,
$C^{2n}H^{2n-2}O^2$, alcool campholique,
$C^{2n}H^{2n-4}O^2$, ...,
$C^{2n}H^{2n-6}O^2$, alcools benzylique, cyménique,
$C^{2n}H^{2n-8}O^2$, alcools cinnamique, cholestérique.

Ces seize alcools sont les analogues de seize bases ou oxydes métalliques en chimie minérale.

Il est aisé d'annoncer l'existence de nouvelles formules de ce genre et la découverte probable de termes inconnus, compris dans chacune de ces formules. Mais les résultats que nous allons exposer maintenant sont plus inattendus : il s'agit de la découverte toute récente des alcools polyatomiques.

§ 10.

Des alcools polyatomiques.

Les travaux exposés dans les pages précédentes sont en général relatifs aux carbures d'hydrogène, aux alcools proprement dits, aux principes volatils et aux corps qui en dérivent. Toutefois l'ensemble de ces substances ne comprend qu'une partie de la chimie organique : c'est la partie la plus simple et la mieux définie, mais aussi c'est la plus éloignée de l'étude des principes immédiats qui constituent les liquides contenus dans les êtres organisés et la trame de leurs tissus. Les corps gras neutres, les matières sucrées et les substances analogues à l'albumine demeurent en dehors de ces premiers groupes.

Cependant les dernières années ont vu réaliser tout un ensemble de recherches qui tendent à rattacher les corps gras neutres et les matières sucrées par les liens d'une même théorie générale : ces principes se trouvent maintenant compris dans des cadres réguliers, analogues aux cadres de la chimie des principes volatils, mais plus étendus. Enfin, les travaux qui ont conduit à formuler cette nouvelle théorie sont fondés sur des actions plus délicates et plus rapprochées de

celles qui présideut aux métamorphoses de la matière dans les êtres vivants, que les actions auxquelles on avait eu généralement recours jusqu'à présent dans l'étude des alcools proprement dits.

Les recherches relatives à la synthèse des corps gras neutres sont le point de départ de ces nouvelles relations.

Les découvertes de M. Chevreul avaient fixé les idées des chimistes sur la constitution analytique des corps gras neutres, et défini les relations précises que ces principes immédiats présentent vis-à-vis des acides gras et de la glycérine qui résultent de leur décomposition. Après avoir exposé l'ensemble des résultats fondamentaux, auxquels il était parvenu, après avoir marqué le terme qu'il avait atteint, M. Chevreul avait assigné, de la manière suivante, le sujet des recherches futures, sans dissimuler combien le succès de ces nouveaux travaux lui paraissait douteux et éloigné : « Nous avons vu » que la phocénine et la butyrine, qui ne sont pas acides, » donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et » de la glycérine;... les éthers végétaux, qui passent pour » être des combinaisons d'acides et d'alcool, présentent des » propriétés analogues. Ils ne sont pas acides; quand on les » traite par la potasse, ils se réduisent en alcool et en aci- » des.... D'après ces analogies n'a-t-on pas quelques raisons » pour considérer la phocénine et la butyrine comme des com- » binaisons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou » plutôt d'une substance formée d'oxygène, de carbone et » d'hydrogène qui, en fixant de l'eau, constitue la glycérine. » Si on admet le rapprochement que je fais entre la composi- » tion immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine » et de la butyrine, on ne peut s'empêcher de l'étendre à la » stéarine et à l'oléine, car celles-ci ont la plus grande analogie » avec la phocénine et la butyrine par la manière dont elles se » comportent..., non-seulement lorsqu'elles sont exposées à » l'action des alcalis, mais encore dans leurs autres réac- » tions. » Tout en formulant ces rapprochements, M. Chevreul jugeait cependant nécessaire de résumer l'explication de la saponification sous deux points de vue essentiellement différents, savoir : « (a) Dans l'hypothèse où les corps gras sapo- » nifiables sont considérés comme immédiatement formés

» d'oxygène, de carbone et d'hydrogène; (*b*) Dans l'hypothèse » où ils sont considérés comme immédiatement formés d'a- » cides gras et d'un composé qui, en fixant de l'eau, forme » la glycérine. » Puis il ajoutait ces mots qui correspondaient alors à l'état de la science : « Les conjectures... relatives à » l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces » de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne » pourra guère démontrer complétement (1). »

A la suite des travaux qui fixèrent, il y a trente ans, les bases de la théorie des alcools proprement dits, on s'accorda généralement à regarder la glycérine comme une sorte d'alcool. Les expériences de M. Pelouze, relatives à la formation des acides glycérisulfurique et glycériphosphorique (2), vinrent à l'appui de cette manière de voir. Néanmoins le caractère véritable de la glycérine demeurait incertain et entouré d'obscurités; la proportion considérable d'oxygène contenue dans la glycérine l'écartait extrêmement de tous les alcools connus à cette époque; enfin les corps gras naturels, malgré les recherches persévérantes et les analyses multipliées dont ils avaient été l'objet, n'avaient pas pu se plier à une théorie régulière et à des formules comparables à celles des éthers proprement dits. Ce qui augmentait les incertitudes, c'est qu'on n'avait réussi à former, par des méthodes artificielles, aucun corps gras neutre véritable, identique avec les corps gras naturels.

Toutes ces obscurités sont maintenant dissipées; la synthèse est venue apporter aux travaux analytiques son contrôle définitif, préciser le caractère de la glycérine, fixer la formule et la constitution des corps gras neutres, en montrant comment l'art pouvait les reproduire (3). Les résultats que la synthèse a obtenus sont d'autant plus nets, qu'ils s'effectuent par des méthodes directes, et à l'aide du jeu régulier des affinités réciproques entre les principes organiques. Le seul élément nouveau qui intervient pour compenser la faiblesse de ces affinités, c'est l'emploi du temps; mais par là même la formation artifi-

---

(1) *Recherches sur les corps gras*, p. 444 et suivantes; 1823.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 21; 1836.—*Comptes rendus*, t. XXI, p. 720; 1845.

(3) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 216; 1854.

cielle des corps gras neutres se rapproche encore des conditions compatibles avec les milieux organisés.

En effet, reprenant la glycérine et les acides gras, l'acide stéarique par exemple, il suffit de les maintenir ensemble en contact, à la température ordinaire, pendant plusieurs mois, pour opérer leur combinaison; ce résultat atteste très-nettement l'existence des affinités réciproques qui tendent à réunir les deux corps; mais la proportion de stéarine qui prend ainsi naissance est extrêmement faible. Pour l'augmenter, il est nécessaire d'exalter les affinités par le concours de la chaleur. A 100 degrés, on produit une proportion de stéarine plus notable; mais il est encore nécessaire de prolonger l'action pendant plusieurs semaines. A 200 degrés, au contraire, quelques heures de contact suffisent pour combiner, en proportion considérable, la glycérine et l'acide stéarique. On obtient par là une stéarine qui est neutre, comme la stéarine naturelle, et résoluble comme elle par saponification en acide stéarique et en glycérine. Il semble donc que l'on ait atteint le résultat que l'on poursuivait. Cependant, en examinant de plus près cette première stéarine artificielle, on reconnaît qu'elle n'est pas identique avec la stéarine naturelle. Sa composition est comparable de tous points avec celle des éthers de l'alcool ordinaire; mais elle diffère de la stéarine naturelle, parce qu'elle renferme une quantité moindre d'acide gras, une proportion plus grande de glycérine.

De là la nécessité de nouvelles tentatives dans lesquelles on prend les produits des premiers essais comme point de départ. On fait agir de nouveau sur l'acide stéarique le composé neutre obtenu tout d'abord. En opérant dans les mêmes conditions de temps et de température que ci-dessus, on obtient une seconde stéarine. Neutre comme la première, elle s'en distingue parce qu'elle renferme une proportion d'acide gras double, unie à la même proportion de glycérine. C'est là un fait inattendu, sans analogue dans la théorie des éthers. Cependant le nouveau composé n'est pas identique avec la stéarine naturelle; car cette dernière fournit une proportion d'acide supérieure à celle que contient le corps artificiel.

On est donc conduit à faire agir encore une fois l'acide stéarique sur la seconde stéarine artificielle. Les deux corps se

combinent en effet. Ils donnent naissance à une troisième stéarine, neutre comme les deux autres, mais dans laquelle la proportion d'acide gras est triple de celle que renferme la première. A ce moment on est parvenu au but : le nouveau composé est précisément identique avec la stéarine naturelle, et ce n'est pas là le seul intérêt que présente sa formation. En effet, la suite des procédés à l'aide desquels on l'a réalisée constitue une méthode générale. Elle s'applique à la génération de tous les autres corps gras naturels. Voilà comment la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, la phocénine, bref les principes immédiats des graisses animales et des huiles végétales se trouvent reproduits par la synthèse chimique.

Une remarque essentielle au point de vue de la philosophie des sciences trouve ici sa place. Pour aborder la reproduction d'un composé naturel, il est souvent nécessaire d'élever un édifice entier, fondé sur la formation d'êtres artificiels. C'est l'examen de ces derniers qui conduit à reconnaître les lois gérales de la composition des êtres naturels et la voie suivant laquelle leur étude, soit analytique, soit synthétique, peut être poursuivie avec quelque espérance de succès. Mais, en retour, le succès d'une synthèse particulière présente une fécondité singulière, toutes les fois qu'il résulte de la découverte d'une loi générale. Cette réflexion s'applique d'une manière frappante aux méthodes sur lesquelles l'art s'appuie pour effectuer la formation des corps gras naturels. En effet, les travaux qui conduisent à ce résultat constituent en même temps le fondement d'une nouvelle théorie générale, celle des *alcools polyatomiques*.

On vient de dire que la glycérine a la propriété de se combiner aux acides gras, suivant trois proportions, pour donner naissance à trois séries de composés neutres; la même aptitude s'observe entre la glycérine et un acide quelconque, et l'on obtient ainsi trois séries générales de composés, comparables aux éthers par toutes leurs propriétés. On peut même combiner la glycérine avec les hydracides, et obtenir tout un ensemble de composés chlorhydriques, bromhydriques, etc., neutres comme les éthers et formés toujours suivant la même loi générale que les combinaisons de la glycérine avec les acides gras.

D'après ces faits, on voit que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool les mêmes relations que l'acide nitrique vis-à-vis de l'acide phosphorique. Le premier acide est monobasique et le second tribasique. Car l'acide nitrique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels neutres, les nitrates, monobasiques; tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels neutres : les métaphosphates, monobasiques, les pyrophosphates, bibasiques, et les phosphates ordinaires, tribasiques. De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres : les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau; tandis que la glycérine produit avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres, toutes trois comparables aux éthers, mais formées par l'union d'un seul équivalent de glycérine, et de 1, 2, 3 équivalents d'acide, avec séparation de 2, 4, 6 équivalents d'eau.

Ce n'est pas tout : cette théorie conduit à une conséquence nouvelle, qui n'a point d'analogue dans l'étude des anciens alcools et qui augmente singulièrement la richesse des composés susceptibles d'être formés avec la glycérine. En effet, au lieu d'unir la glycérine avec 2 ou 3 équivalents d'un même acide, on peut encore former des combinaisons neutres par l'union d'un seul équivalent de glycérine avec deux, et même avec trois acides différents; on obtient ainsi des substances complexes d'autant plus remarquables, que leurs semblables se retrouvent dans l'étude des corps gras naturels. De là résulte une variété presque infinie de combinaisons formées par l'union de la glycérine avec un petit nombre de composés simples.

Tous ces faits peuvent être résumés par un mot : la glycérine est un *alcool triatomique* (1).

---

(1) Les idées générales relatives à toute cette théorie ont été développées pour la première fois dans le Mémoire suivant : BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 668 et 672; 6 avril 1854. — *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 317; 1854; t. LII, p. 428; 1858.

Quant aux mots d'*alcool polyatomique*, d'*alcool triatomique*, etc., ils ont été employés pour la première fois dans le Mémoire du même auteur relatif aux combinaisons mannitiques; 1856. — Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 428.

La nature véritable de la glycérine étant ainsi éclaircie par l'expérience, il suffit d'appliquer à cette substance, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool ordinaire, non-seulement de la part des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire, par une généralisation probable et régulière, la formation d'une multitude immense de composés, comparables à ceux que fournit l'alcool ordinaire, mais infiniment plus variés.

C'est ainsi que la notion des alcools polyatomiques s'est introduite dans la science, appuyée sur la synthèse des corps gras naturels, et développée par la découverte de près de cent cinquante combinaisons nouvelles dont elle avait prévu l'existence et la loi générale de formation.

Les conséquences de cette théorie n'ont pas tardé à être poussées plus loin et à servir de base à de nouvelles expériences. Dans les unes, on a généralisé la théorie et on l'a étendue à l'étude d'un grand nombre de matières analogues à la glycérine, telles que la mannite, la dulcite, la pinite, la quercite, l'érythrite, la glucose, etc., bref la plupart des principes sucrés naturels. Tous ces corps se comportent comme la glycérine; ils constituent également des alcools polyatomiques (1). On reviendra bientôt sur ce nouvel ordre de faits. D'autres travaux, postérieurs à la découverte du caractère polyatomique des matières sucrées, ont établi des liens définis entre la glycérine et les matières volatiles proprement dites : ils ont conduit à la rattacher aux mêmes carbures d'hydrogène que les anciens alcools. Il suffira de dire que la glycérine peut être transformée facilement en propylène (2) : entre les éthers chlorhydrique et bromhydrique de la glycérine, d'une part, et ce même carbure d'hydrogène, d'autre part, on a démontré des relations du même ordre que celles qui rattachent au propylène ses dérivés chlorurés et bromurés (3). La relation générale qui

---

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 297; 1856.

(2) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1855.

(3) Berthelot et de Luca, même Recueil, 3e série, t. XLVIII, p. 320; 1856; et t. LI, p. 58; 1857.

résultait des dernières expériences a pris presque aussitôt une fécondité nouvelle entre les mains d'autres expérimentateurs.

L'existence de la glycérine, alcool triatomique, rapprochée de celle de l'alcool ordinaire, monoatomique, a conduit M. Wurtz à penser (1) « qu'il devait exister entre la glycérine et l'alcool » des combinaisons intermédiaires, dont la molécule serait » diatomique, et qui..... correspondraient aux acides bibasi- » ques. Ces alcools diatomiques, en se combinant à deux mo- » lécules d'acide monobasique, formeraient des composés in- » termédiaires entre les éthers et les corps gras neutres. » L'expérience n'a pas démenti cette prévision. » L'alcool ainsi formé a été nommé « *glycol*, parce qu'il se rapproche à » la fois par ses propriétés de l'alcool proprement dit et de la » glycérine, entre lesquels il se trouvé placé. »

Ce qui fait surtout l'importance du glycol, ce sont les relations que sa formation établit entre les carbures d'hydrogène et les alcools diatomiques. En effet, le glycol s'obtient au moyen du bromure d'éthylène, qui en représente l'éther dibrômhydrique; de là une méthode générale pour préparer les alcools diatomiques au moyen des chlorures, bromures, etc., formés par les hydrogènes carbonés. L'étude du glycol a conduit en outre à de nouveaux résultats qui concernent l'oxydation des alcools diatomiques et l'étude des alcalis préparés par leur combinaison avec l'ammoniaque.

§ 11.

Des principes sucrés.

Aux débuts de la chimie moderne, le principe doux des huiles ou glycérine, le sucre de manne ou mannite et les sucres proprement dits, étaient réunis dans un même groupe, en vertu de ces analogies vagues et indéfinies, qui résultent d'une première vue générale des phénomènes. Neutres, très-solubles dans l'eau, peu ou point volatils, doués d'un goût sucré, fort altérables par les acides et par les alcalis, les principes immédiats ci-dessus dénommés avaient été rapprochés

(1) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 199; juillet 1856.

…aison de ces caractères communs, d'ail-
…s bientôt, à la suite d'une étude plus at-
…ements semblèrent s'évanouir. On pensa
… plutôt sur des apparences superficielles que
…ndance vraiment sérieuse et profonde. En effet,
…n de ces divers principes, aussi bien que leurs
paraissaient devoir les ranger dans des catégories
…ment différentes. On reconnut que les sucres propre-
…its, le sucre de canne et le sucre de raisin par exem-
…taient formés par l'union du carbone avec l'hydrogène et
oxygène, pris dans les proportions convenables pour former
de l'eau; sous l'influence des ferments, ces principes se métamorphosaient rapidement en alcool et en acide carbonique: ils étaient aptes à s'unir aisément avec les bases énergiques, à la façon des acides faibles; enfin ils étaient tout à fait dénués de volatilité. La mannite s'écartait des sucres, parce qu'elle renfermait un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau; elle s'en écartait encore, parce qu'elle résistait à l'action des ferments. Enfin la glycérine, plus hydrogénée que la mannite et aussi peu fermentescible, pouvait être volatilisée par l'action de la chaleur. Sa formation aux dépens des corps gras, dans lesquels elle semblait combinée avec des acides et douée de la faculté de neutraliser ces acides, éloignait encore davantage la glycérine des substances précédentes, pour la rapprocher jusqu'à un certain point des alcools proprement dits.

Cependant les caractères de la glycérine, de la mannite et des sucres sont plutôt dissemblables qu'incompatibles. Une étude nouvelle et plus profonde, entreprise à la suite des recherches relatives à la synthèse des corps gras neutres, a conduit à rapprocher ces diverses matières sucrées les unes des autres; il est aujourd'hui démontré que toutes possèdent les réactions et les propriétés fondamentales qui avaient été regardées jusqu'ici comme particulières à quelques-unes. Non-seulement toutes ces substances sont neutres, sucrées, très-solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur, par les alcalis, par l'acide nitrique d'une manière pareille, comme on l'a dit plus haut : l'importance de ces analogies générales pourrait être contestée. Mais le carbone contenu dans l'équi-

valent de tous les principes sucrés est un multiple de 6; tous forment avec les bases énergiques des combinaisons comparables les unes aux autres. Toutes présentent une tendance marquée à donner naissance à des composés humoïdes, sous l'influence des agents déshydratants. Ce n'est pas tout encore : dans ces dernières années, on a établi que les sucres, la mannite, la glycérine, etc., sont susceptibles d'éprouver dans des conditions convenables les mêmes phénomènes de fermentation (1), en engendrant les mêmes produits définis : alcool, acides lactique, butyrique, etc. Enfin, et c'est ici le point capital, tous ces principes sucrés sont susceptibles de s'unir aux acides dans plusieurs proportions, de façon à donner naissance à des combinaisons neutres, analogues aux corps gras, et formées suivant les mêmes lois fondamentales (2).

Bref, toutes ces substances sont des alcools polyatomiques et il demeure établi que les principes sucrés et leurs dérivés constituent un groupe naturel de composés chimiques, du même ordre que le groupe des corps dérivés des carbures d'hydrogène et des alcools proprement dits. L'importance de ce nouveau groupe est d'autant plus grande, que les principes qu'il comprend sont extrêmement répandus dans les êtres organisés; ils résultent directement de la transformation des principes insolubles qui forment la trame des tissus végétaux et celle de plusieurs tissus animaux ; leurs réactions présentent souvent une analogie frappante avec les phénomènes chimiques qui se passent dans les êtres vivants. Un grand nombre d'entre eux s'y rencontrent en effet sous la forme de principes immédiats naturels ; on peut même espérer que beaucoup d'autres composés de même espèce, découverts d'abord par voie synthétique et artificielle, seront retrouvés un jour, par les procédés analytiques, dans les organes de ces mêmes êtres. C'est ainsi que la théorie des alcools a pris une généralisation immense. Son application aux principes sucrés mérite une attention toute particulière ; car elle tend à faire entrer les théories

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322 ; 1857. — Même Recueil, p. 369.

(2) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452 ; 1855 ; et Livre III du présent ouvrage.

de la chimie organique, jusqu'ici restreintes aux carbures et aux matières volatiles, dans un champ nouveau et qui touche plus directement aux transformations que la matière éprouve dans les êtres vivants.

SECTION VI.

DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE.

---

§ 1.

Nous avons maintenant passé en revue les principales classes des substances organiques, et nous avons dit par quelles méthodes générales on était arrivé à les définir et à les analyser. Reste à montrer comment on peut les composer au moyen des corps élémentaires. C'est le problème fondamental de la chimie organique.

Jusqu'à ces derniers temps, ce problème était demeuré presque inabordable : on ne pouvait songer à l'attaquer, tant qu'on n'a point su définir les principes immédiats naturels, tant qu'on n'a point connu les lois qui président à leurs métamorphoses; enfin tant que l'on n'a point tracé les cadres généraux dans lesquels viennent se classer les divers composés naturels et la multitude presque innombrable des principes qui résultent de leurs destructions successives. Maintenant, grâce à la longue série de travaux analytiques qui ont été successivement exécutés, la synthèse est devenue possible : c'est à elle qu'il appartient de fixer, en les réalisant, les liens définitifs des phénomènes et de prouver l'identité fondamentale des lois de la chimie minérale et de la chimie organique. Pour atteindre cette démonstration, il est nécessaire de former, au moyen des éléments, les composés organiques, ceux-là surtout qui possèdent des fonctions particulières, dissemblables de celles des composés connus en chimie minérale ; il faut particulièrement obtenir les carbures d'hydrogène et les alcools.

Par là doit disparaître l'obscurité qui règne encore sur les conceptions générales de la chimie organique; car cette obscurité résulte de l'intervention de la vie dans la formation des

principes immédiats : à la rigueur, il aurait pu se faire qu'une telle intervention imprimât à ces substances un caractère propre, impossible à imiter par un art fondé sur des conditions purement physiques et mécaniques. Mais, au contraire, la synthèse tend à prouver aujourd'hui que les différences entre les composés organiques et les composés minéraux n'ont rien de radical, et que les deux espèces de substances résultent de l'action des mêmes forces; seulement ces forces doivent être ménagées bien davantage dans leur application aux matières organiques.

Examinons de plus près la marche qui a été suivie dans la reproduction des substances organiques. Trois méthodes ont été employées pour former les principes immédiats naturels :

1°. On a obtenu la formation artificielle d'un principe naturel, en décomposant d'autres principes plus compliqués;

2°. On a réalisé cette formation, en combinant deux principes carbonés plus simples;

3°. Enfin on a composé les principes naturels avec les éléments : cette dernière formation est la plus difficile ; c'est la seule qui constitue une synthèse complète.

Dans la plupart des cas, il est nécessaire de réunir les trois méthodes. On forme avec les éléments certains composés que l'on prend pour point de départ : leur union réciproque donne lieu à de nouvelles synthèses, et leurs décompositions deviennent l'origine d'un certain nombre de formations artificielles. Entrons dans quelques détails sur le développement historique de ces diverses méthodes.

§ 2.

Les formations artificielles fondées sur la décomposition de principes plus compliqués, sont les plus faciles à réaliser : on en connaît de nombreux exemples. Citons d'abord la métamorphose de l'alcool en vinaigre ou acide acétique; elle est connue de toute antiquité, mais elle n'a été chimiquement définie, par une relation précise entre l'acide acétique et l'alcool, que dans le cours du siècle dernier. Un peu plus tard, Scheele reconnut l'identité de l'acide de l'oseille (acide oxalique) avec l'acide que Bergmann avait formé en oxydant le sucre; com-

binant cet acide avec la potasse, suivant les proportions convenables, Scheele réussit à former un sel artificiel, identique avec celui qui préexiste dans le végétal lui-même. La reproduction du sucre de raisin ou glucose, par l'effet de la réaction des acides sur l'amidon, remonte également à la fin du siècle dernier (1).

Si ces diverses formations ont été mises hors de doute par les travaux ultérieurs, il n'en est pas de même de toutes celles qui furent annoncées à la même époque. Les connaissances des chimistes de ce temps étaient encore trop vagues pour permettre de réaliser avec certitude de semblables reproductions. A côté de l'acide oxalique, obtenu réellement par l'art, figurait alors le prétendu acide malique artificiel, préparé par voie d'oxydation; si ce corps était assimilé à l'acide malique, c'était uniquement en raison de l'absence de caractères suffisamment précis pour définir l'un et l'autre des deux acides (2). A cette époque figurent aussi les prétendues cires artificielles de Fourcroy, produites par l'oxydation des huiles et de l'albumine, les prétendus tannins artificiels, sortes de composés nitrés et sulfuriques, le prétendu camphre artificiel, etc. L'assimilation de ces divers corps avec certains composés naturels reposait sur une connaissance incomplète de ces derniers; elle atteste combien étaient peu précises encore les idées générales relatives aux caractères définis des principes immédiats.

Cependant, en même temps que les opinions des chimistes sur la nature des principes immédiats et sur l'action des réactifs, devenaient plus précises, on vit augmenter le nombre des formations artificielles de substances organiques par voie de décomposition. On obtint d'abord des acides, plus faciles à caractériser que les autres principes. Tels sont : un acide animal, l'acide formique, formé par Döbereiner en 1821 (3), au moyen de l'oxydation de l'acide tartrique; un acide végétal,

---

(1) KIRCHOFF, cité p. LXV.

(2) Cette prétendue identité, admise par Scheele, puis par Fourcroy et par Vauquelin, a figuré pendant longtemps dans la science. Tout récemment, mais sans plus de fondement, elle était encore affirmée par plusieurs auteurs en ce qui touche certains produits d'oxydation de l'alcool, dont la nature véritable vient d'être fixée par M. Debus, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 217; 1857.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX, p. 329; 1822.

l'acide aconitique, préparé artificiellement dans la décomposition de l'acide citrique (1). L'acide maléique, produit d'abord par l'art au moyen de l'acide malique, fut bientôt démontré identique avec deux acides naturels, savoir les acides fumarique (2) et équisétique.

Ces formations, jusque-là peu nombreuses, se sont singulièrement multipliées, après la découverte des alcools et des aldéhydes. Depuis lors, on a commencé à se fonder sur les relations régulières des métamorphoses que ces corps peuvent affecter, pour réaliser la formation de certains principes naturels par la décomposition d'autres principes. La plupart de ces formations seront exposées dans le cours du présent ouvrage. On se bornera à citer ici quelques-unes des plus frappantes, telles que la formation de l'essence de *Spiræa ulmaria* (aldéhyde salicylique), dans l'oxydation de la salicine, par M. Piria (3); celle du camphre ordinaire, dans l'oxydation du camphre de Bornéo, par M. Pelouze (4); celle de l'allantoïne, principe immédiat animal, contenu dans l'amnios de la vache et formé artificiellement par MM. Wöhler et Liebig, en oxydant l'acide urique (5); l'acide de l'huile de dauphin et de la valériane, formé par l'oxydation de l'alcool amylique, puis par celle des huiles et des graisses (6); les acides butyrique (7) et lactique, obtenus dans la fermentation du sucre; l'essence de cannelle (aldéhyde cinnamique), produite au moyen de la styrone (8), la xanthine, principe de certains calculs urinaires, préparée par l'oxydation de la guanine et de la sarcine (9), etc.

---

(1) L'identité de cet acide artificiel avec l'acide aconitique a été établie par Dahlström et par Berzelius; 1835. — *Voir* Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 136, traduction française; 1849.

(2) Demarçay, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 429; 1834.

(3) L'identité de ces deux principes a été annoncée par M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 326; 1838.

(4) *Comptes rendus*, t. XI, p. 365; 1841.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 230; 1838.

(6) Dumas et Stas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 128; 1840. — Redtenbacher, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41; 1846.

(7) Pelouze et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 435; 1844.

(8) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 61; 1854.

(9) Strecker, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 347; 1849.

L'examen approfondi de toutes ces formations artificielles y révèle un caractère commun; dans aucune d'elles, il n'y a fixation de carbone et d'hydrogène sur le composé primitif; on procède toujours, soit en ajoutant de l'oxygène, soit en enlevant de l'hydrogène ou du carbone. Bref, on opère par voie analytique, en se rapprochant sans cesse des composés simples et binaires du carbone et de l'hydrogène. Ainsi, disait M. Liebig, « avec le bois et l'amidon, on fait du sucre; » avec le sucre, on fait de l'acide oxalique, de l'acide lactique, » de l'acide acétique, de l'alcool, de l'acide formique; mais il » est impossible de reproduire une seule de ces combinaisons » au moyen des éléments qui la composent (1). » A cet égard, la plupart des reproductions artificielles signalées plus haut s'accordent avec l'état d'avancement où se trouvait la chimie organique, au moment où on les obtenait. En général, elles sont conformes à cette échelle régulière de combustion, de décompositions successives sur laquelle repose la théorie des homologues et la classification correspondante. Mais toute méthode de formation artificielle qui sera ainsi fondée sur les procédés de décomposition ne saurait conduire à des synthèses véritables; tout au plus pourra-t-elle permettre de préparer un grand nombre de composés naturels avec un petit nombre d'entre eux, choisis parmi les plus compliqués. Ce résultat est cependant avantageux, parce qu'il simplifie les données du problème synthétique.

§ 3.

Venons maintenant aux synthèses partielles qui reposent sur l'union de deux principes organiques, avec formation d'un composé unique, nécessairement plus compliqué que chacun de ses générateurs. C'est le premier acheminement vers la synthèse totale.

La réalisation de ce genre de synthèse est la conséquence immédiate des études analytiques. Souvent, en effet, l'analyse d'un composé naturel montre la possibilité de le partager en

---

(1) LIEBIG, *Lettres sur la Chimie*, traduction française, p. 147; 1845.

l'acide aconiti… …substance qui
tion de l'acid… …le cas, le par-
par l'art au… …réactions, on
identique… …leur décomposi-
que (2) et… …des corps gras
Ces fo… …nombre d'autres
lièreme… …t à un semblable
aldéhy… …dédoublement est
relati… …esulte presque tou-
affec… …se d'un composé, il
rels… …l'analyse a mis en
for… …eurs de connaître la
On… …ment de savoir en ré-
tel… …on peut faire, en géné-
le… …ofonde et complète, si
…nable du corps analysé,
…nposition.
…genre de synthèse appli-
…turels. Telles sont notam-

…s, par l'union des acides et

…duction d'un acide analogue
…un alcool moins carboné;
…l'ether cyanhydrique dudit
…sel ammoniacal de l'acide

…nion de l'eau et des carbures
…orps dans lesquels ces alcools

…ydrique, bromhydrique, iod-
…ecte des carbures d'hydrogène

…ndus, t. XXV; 1847.
…Physique, 3e série, t. XLIII, p. 38;

…Physique, 3e série, t. XLIII, p. 404;

La formation de l'acide hippurique (1), principe contenu dans l'urine des herbivores, au moyen de l'acide benzoïque et de la glycollammine (2), c'est-à-dire des corps dans lesquels il peut se dédoubler en fixant les éléments de l'eau ;

La synthèse de la taurine, principe de la bile, au moyen de l'acide sulfurique, du gaz oléfiant et de l'ammoniaque (3) ;

La synthèse de l'acide lactique, par l'union de l'aldéhyde et de l'acide formique naissant (4) ;

La synthèse de l'acide cinnamique, au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique naissant (5), et celle de l'aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle, par une voie analogue (6) :

La synthèse de l'essence de moutarde, au moyen d'un dérivé de la glycérine et du sulfocyanate de potasse (7) ;

Enfin, la synthèse des corps gras neutres, au moyen de la glycérine et des acides gras (8) ; elle constitue l'exemple le plus étendu peut-être qui soit encore connu de semblables synthèses de composés naturels, déduites de l'étude analytique des produits de leur décomposition. C'est une famille entière de principes immédiats naturels qui se trouve formée par l'art des chimistes.

A l'origine, on avait mis en doute si de telles synthèses, fondées sur l'union de deux principes organiques, donnaient vraiment naissance à un composé plus compliqué, de l'ordre des générateurs (9). On peut se demander, par exemple, si l'éther acétique est plus compliqué, en réalité, que l'alcool et l'acide générateurs; en effet, l'éther acétique, traité par les réactifs, fournit constamment les mêmes produits de décomposition

---

(1) Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 251 ; 1853.

(2) Improprement appelé *sucre de gélatine*.

(3) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 62 ; 1854.

(4) Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27 ; 1850.

(5) Bertagnini, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 376 ; 1857.

(6) Chiozza, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222 ; 1856.

(7) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 495 ; 1855.

(8) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 216 ; 1854. *Voir* livre III.

(9) Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 201, 1844, insiste beaucoup sur ce point de vue.

deux principes nouveaux, plus simples que la substance qui leur donne naissance. Dans un grand nombre de cas, le partage est constant, régulier : à la suite de toutes les réactions, on obtient ces deux composés ou les produits de leur décomposition. On a vu plus haut comment l'étude des corps gras neutres, celle des éthers et celle d'un grand nombre d'autres principes naturels, conduisaient précisément à un semblable résultat analytique. Quand l'étude d'un tel dédoublement est suffisamment approfondie, la synthèse en résulte presque toujours. En effet, pour accomplir la synthèse d'un composé, il suffit de renverser le jeu des forces que l'analyse a mis en évidence. Il n'est point nécessaire d'ailleurs de connaître la nature même de ces forces, mais simplement de savoir en régler l'action à volonté. Or c'est ce que l'on peut faire, en général, si l'analyse a été suffisamment profonde et complète, si elle a donné une connaissance convenable du corps analysé, et des conditions où s'opère sa décomposition.

Citons quelques exemples de ce genre de synthèse appliquée à la formation des composés naturels. Telles sont notamment :

La formation des éthers composés, par l'union des acides et des alcools;

La méthode générale pour la production d'un acide analogue à l'acide acétique, au moyen d'un alcool moins carboné; méthode fondée sur l'identité de l'éther cyanhydrique dudit alcool avec le nitrile qui dérive du sel ammoniacal de l'acide que l'on veut obtenir (1);

La synthèse des alcools, par l'union de l'eau et des carbures d'hydrogène (2), c'est-à-dire des corps dans lesquels ces alcools peuvent être dédoublés;

La synthèse des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, par la combinaison directe des carbures d'hydrogène avec les hydracides (3);

---

(1) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *Comptes rendus*, t. XXV; 1847.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t XLIII, p. 38; 1855; et Ch. I du livre II.

(3) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 404; 1855; et Livre II, Chap. I, Sect. IV et V.

La formation de l'acide hippurique (1), principe contenu dans l'urine des herbivores, au moyen de l'acide benzoïque et de la glycollammine (2), c'est-à-dire des corps dans lesquels il peut se dédoubler en fixant les éléments de l'eau ;

La synthèse de la taurine, principe de la bile, au moyen de l'acide sulfurique, du gaz oléfiant et de l'ammoniaque (3) ;

La synthèse de l'acide lactique, par l'union de l'aldéhyde et de l'acide formique naissant (4) ;

La synthèse de l'acide cinnamique, au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique naissant (5), et celle de l'aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle, par une voie analogue (6) ;

La synthèse de l'essence de moutarde, au moyen d'un dérivé de la glycérine et du sulfocyanate de potasse (7) ;

Enfin, la synthèse des corps gras neutres, au moyen de la glycérine et des acides gras (8) ; elle constitue l'exemple le plus étendu peut-être qui soit encore connu de semblables synthèses de composés naturels, déduites de l'étude analytique des produits de leur décomposition. C'est une famille entière de principes immédiats naturels qui se trouve formée par l'art des chimistes.

A l'origine, on avait mis en doute si de telles synthèses, fondées sur l'union de deux principes organiques, donnaient vraiment naissance à un composé plus compliqué, de l'ordre des générateurs (9). On peut se demander, par exemple, si l'éther acétique est plus compliqué, en réalité, que l'alcool et l'acide générateurs ; en effet, l'éther acétique, traité par les réactifs, fournit constamment les mêmes produits de décomposition

---

(1) Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 251 ; 1853.

(2) Improprement appelé *sucre de gélatine*.

(3) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 62 ; 1854.

(4) Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27 ; 1850.

(5) Bertagnini, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 376 ; 1857.

(6) Chiozza, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222 ; 1856.

(7) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 495 ; 1855.

(8) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 216 ; 1854. *Voir* livre III.

(9) Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 201, 1844, insiste beaucoup sur ce point de vue.

Le problème synthé-
a synthèse des carbures
qu'il s'agit de réaliser
les bases synthétiques de

ouvrage renferme l'expo-
matique n'avait été poursuivie
citer seulement deux exem-
ipes naturels reproduits avec
urée, par M. Wöhler (1), et celle
M. Kolbe (2). Ces synthèses sont
mais, en raison même de la nature
portent, elles sont demeurées iso-
effet, l'urée se rattache à la série du
presque autant de la chimie miné-
ganique, et qui n'offre aucune relation
surtout avec les alcools et les car-
acide acétique n'était guère plus fécond;
des derniers temps consignées
cet acide est demeuré « un être isolé dans
combinaisons organiques (3). » Aussi l'histoire
que les deux reproductions précédentes
de départ à aucune méthode générale, ni
reproduction particulière de principes

SECTION VII.

PLAN DE L'OUVRAGE.

---

§ 1.

est partagé en quatre Livres : trois sont consacrés
des faits particuliers; le quatrième développe les
générales.

---

(1) ... de Physique, 2e série, t. XXXVII, p. 330; 1828.

(2) ... and Pharmacie, t. LIV, p. 153; 1845.

(3) ... Chimie et de Physique, 3e série, t. LXXIII, p. 113.

Le Livre Ier traite de la synthèse des carbures d'hydrogène. La simplicité de composition des combinaisons binaires que le carbone forme avec l'hydrogène, jointe à leurs allures caractéristiques et sans analogues en chimie minérale, les désignait comme le point de départ des recherches synthétiques. Mais ces premiers composés organiques sont les plus difficiles à produire avec les éléments, en raison des conditions singulièrement étroites dans lesquelles le problème de leur formation se trouve renfermé. En effet, jusqu'ici l'on n'avait point réussi à combiner directement le carbone avec l'hydrogène : il faut donc unir d'abord le carbone avec d'autres éléments, tels que l'oxygène ou le soufre; puis on a recours à des procédés indirects et on profite de l'état naissant pour transformer les composés stables que l'on a formés d'abord, en carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en composés beaucoup moins stables que les corps employés à les engendrer.

Les expériences à l'aide desquelles on réalise cette synthèse se trouvent exposées dans le Livre Ier. On y montre comment l'oxyde de carbone et l'eau forment par leur combinaison une première matière organique, l'acide formique, et comment en faisant réagir au sein de ce composé le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau, à l'état naissant, ces deux éléments s'unissent et engendrent les carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène.

Cette méthode n'est pas la seule : on montrera également comment le sulfure de carbone peut servir à former le gaz des marais, le gaz oléfiant et la naphtaline, toujours par la réaction du carbone et de l'hydrogène naissants; comment enfin les chlorures de carbone peuvent être également changés en gaz des marais, en gaz oléfiant et en naphtaline.

Viennent ensuite d'autres expériences effectuées au moyen de l'acide acétique, acide que l'on forme aisément avec l'alcool, c'est-à-dire avec le gaz oléfiant, c'est-à-dire en définitive avec les éléments. Ces expériences donnent naissance au propylène, au butylène, à l'amylène, à la benzine et à la naphtaline.

Les carbures que l'on énumère ici renferment les principaux termes de la série homologue fondamentale qui se rattache au gaz oléfiant : jusqu'à présent, elle représentait la

des alcools ou des carbures d'hydrogène. Le problème synthétique se trouve donc concentré dans la synthèse des carbures et des alcools. Tels sont les résultats qu'il s'agit de réaliser par voie expérimentale pour asseoir les bases synthétiques de toute la chimie organique.

Avant les travaux dont le présent ouvrage renferme l'exposition, aucune recherche systématique n'avait été poursuivie dans cette direction. On pouvait citer seulement deux exemples de synthèse totale de principes naturels reproduits avec les éléments : la synthèse de l'urée, par M. Wöhler (1), et celle de l'acide acétique, par M. Kolbe (2). Ces synthèses sont extrêmement intéressantes; mais, en raison même de la nature des corps sur lesquels elles portent, elles sont demeurées isolées et sans fécondité. En effet, l'urée se rattache à la série du cyanogène, série qui relève presque autant de la chimie minérale que de la chimie organique, et qui n'offre aucune relation avec les autres séries, ni surtout avec les alcools et les carbures d'hydrogène. L'acide acétique n'était guère plus fécond; car, jusqu'aux expériences des derniers temps consignées dans cet ouvrage, cet acide est demeuré « un être isolé dans » la série des combinaisons organiques (3). » Aussi l'histoire de la science prouve que les deux reproductions précédentes n'ont servi de point de départ à aucune méthode générale, ni même à aucune autre reproduction particulière de principes naturels.

SECTION VII.

PLAN DE L'OUVRAGE.

§ 1.

Cet ouvrage est partagé en quatre Livres : trois sont consacrés à l'exposition des faits particuliers; le quatrième développe les méthodes générales.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 330; 1828.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 153; 1845.
(3) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 113.

Le Livre Ier traite de la synthèse des carbures d'hydrogène. La simplicité de composition des combinaisons binaires que le carbone forme avec l'hydrogène, jointe à leurs allures caractéristiques et sans analogues en chimie minérale, les désignait comme le point de départ des recherches synthétiques. Mais ces premiers composés organiques sont les plus difficiles à produire avec les éléments, en raison des conditions singulièrement étroites dans lesquelles le problème de leur formation se trouve renfermé. En effet, jusqu'ici l'on n'avait point réussi à combiner directement le carbone avec l'hydrogène : il faut donc unir d'abord le carbone avec d'autres éléments, tels que l'oxygène ou le soufre; puis on a recours à des procédés indirects et on profite de l'état naissant pour transformer les composés stables que l'on a formés d'abord, en carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en composés beaucoup moins stables que les corps employés à les engendrer.

Les expériences à l'aide desquelles on réalise cette synthèse se trouvent exposées dans le Livre Ier. On y montre comment l'oxyde de carbone et l'eau forment par leur combinaison une première matière organique, l'acide formique, et comment en faisant réagir au sein de ce composé le carbone de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'eau, à l'état naissant, ces deux éléments s'unissent et engendrent les carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène.

Cette méthode n'est pas la seule : on montrera également comment le sulfure de carbone peut servir à former le gaz des marais, le gaz oléfiant et la naphtaline, toujours par la réaction du carbone et de l'hydrogène naissants; comment enfin les chlorures de carbone peuvent être également changés en gaz des marais, en gaz oléfiant et en naphtaline.

Viennent ensuite d'autres expériences effectuées au moyen de l'acide acétique, acide que l'on forme aisément avec l'alcool, c'est-à-dire avec le gaz oléfiant, c'est-à-dire en définitive avec les éléments. Ces expériences donnent naissance au propylène, au butylène, à l'amylène, à la benzine et à la naphtaline.

Les carbures que l'on énumère ici renferment les principaux termes de la série homologue fondamentale qui se rattache au gaz oléfiant; jusqu'à présent, elle représentait la

décomposition successive des principes organiques. Au contraire, d'après les résultats que l'on expose ici, elle exprime maintenant la recomposition ascendante et progressive de ces mêmes principes.

Il est indispensable de remarquer que les expériences dont il s'agit ont été réalisées en partant de matières purement minérales, toujours identiques à elles-mêmes, quelle qu'en soit l'origine, en partant de l'eau et du carbonate de baryte par exemple. On a évité avec le plus grand soin l'intervention de tout produit, même simple, tiré originairement des êtres organisés. Enfin on a cherché à donner aux résultats une certitude complète, en isolant tous les carbures d'hydrogène en nature et à l'état de liberté, puis en leur faisant subir des métamorphoses, dirigées de façon à les engager dans des combinaisons cristallisées.

§ 2.

La synthèse des principaux carbures d'hydrogène étant réalisée, établit le lien définitif entre la chimie organique et la chimie minérale : elle conduit à former les composés organiques oxygénés avec les éléments. C'est cette transformation des carbures d'hydrogène en composés ternaires oxygénés qui se trouve exposée dans le Livre II.

Le second Livre, en effet, traite de la synthèse des alcools et de leurs dérivés. On y expose d'abord les méthodes générales destinées à former les alcools au moyen des carbures d'hydrogène. Dans la série de recherches dont il s'agit, tous les gaz carburés se trouvent changés en composés ternaires oxygénés. Ainsi, par exemple, on verra comment l'alcool ordinaire a été formé expérimentalement avec des composés purement minéraux, sans autres éléments que ceux de l'eau et de l'acide carbonique.

Ces résultats sont fondamentaux. En effet, on a vu que tous les progrès de la chimie organique ont abouti jusqu'ici à grouper autour des alcools la plupart des composés oxygénés. L'importance des alcools est si grande, que l'on a pu assimiler la découverte d'un principe doué de cette fonction à « la découverte d'un métal nouveau » (1). Une telle comparaison

(1) Dumas, Annales de Chimie et de Physique, 2e série, t. LXXIII, p. 114.

suffit pour montrer quel intérêt s'attache à la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire, en définitive, à la synthèse des alcools au moyen des éléments. Les alcools et les carbures précédents étant produits par voie de synthèse, il en résulte la synthèse totale de plusieurs milliers de composés organiques; car un nombre immense de dérivés sont liés à chaque alcool par une filiation régulière.

L'indication générale de cette filiation et l'énoncé rapide des catégories les plus essentielles, parmi les dérivés alcooliques, seront exposés ensuite, comme les conséquences de la synthèse des alcools. Là viendront se grouper presque tous les travaux exécutés jusqu'ici en chimie organique dans l'étude des principes volatils. En donnant cet exposé, on se fondera seulement sur les résultats réels, obtenus par voie expérimentale, et on cherchera à dégager les faits et leurs relations générales des hypothèses et des symbolismes individuels que l'on confond, en général, avec les faits eux-mêmes : car ce sont les relations générales qui constituent véritablement la science.

Deux choses caractérisent la méthode d'exposition adoptée dans le Livre II de cet ouvrage. L'une est relative à la nomenclature, l'autre à la classification des composés organiques. La nomenclature adoptée a pour but de maintenir sans cesse présents devant l'esprit les générateurs effectifs de tous les composés organiques. C'est là un point fondamental dans les recherches synthétiques, dont la clarté ou l'obscurité est souvent liée avec celle des noms des corps eux-mêmes.

Dans cet ouvrage, les corps seront classés d'après la fonction qu'ils remplissent, les formules et les relations numériques étant regardées comme accessoires et subordonnées. On distinguera les alcools, les éthers, les carbures d'hydrogène, les alcalis et les radicaux métalliques composés, les aldéhydes et les acétones, les acides, enfin les amides. Toutes ces fonctions sont déjà connues des chimistes : on les définira avec autant de rigueur que possible, et on les prendra comme point de départ de la formation des autres composés. Cette marche, qui subordonne tout aux fonctions des corps, abstraction faite de leurs formules, permet d'exposer les résultats de la science sous une forme générale et systématique en groupant ensemble toutes les substances qui offrent des réactions et des allures

[illegible] la seule qui se prête à de tels [illegible] ensuite les relations qui existent [illegible] physiques des corps dérivés des alcools et [illegible] chimique. Puis on consacrera quelques dé[illegible] aux alcools polyatomiques et aux phé[illegible] d'établir une fonction chimique nou[illegible] dernière détermination.

[illegible] sera fait à un point de vue général, sans s'ar[illegible] monographiques, mais en présentant avec [illegible] les problèmes généraux de métamorphoses et [illegible] surtout sur les questions synthétiques et sur les [illegible] inverses. On embrassera ainsi l'ensemble des rela[illegible] de réactions et de propriétés qui constituent la [illegible] des alcools proprement dits et des corps qui s'y ratta[illegible]

[illegible] mieux marquer les résultats acquis dès à présent, voici [illegible] des principales synthèses exposées dans le second [illegible]

[illegible] gaz des marais engendre l'alcool méthylique; puis, avec [illegible] méthylique, on prépare divers éthers naturels, l'huile [illegible] de Gaultheria par exemple, quelques alcalis natu[illegible] notamment la triméthylammine qui fait partie des li[illegible] de l'économie animale et qui se retrouve dans cer[illegible] végétaux. L'alcool méthylique peut également engendrer [illegible] formique, déjà obtenu par une méthode plus directe; [illegible] devient à son tour l'origine de l'acide prussique ou [illegible], et par suite des cyanures, des cyanates, des sul[illegible], contenus dans la salive, enfin de l'urée, c'est-à-dire [illegible] carboné le plus abondant de l'urine humaine. Tels [illegible] les plus importants parmi ceux que l'on peut [illegible] de toutes pièces, par l'intermédiaire du gaz des marais.

[illegible] synthèse du gaz oléfiant se rattache celle de l'alcool; [illegible] lui-même sert à former les éthers; plusieurs de ces [illegible] paraissent exister, soit dans les produits de la nature, [illegible] dans ceux de la fermentation, et concourir à communiquer [illegible] une saveur et une odeur caractéristiques. Ainsi, [illegible] exemple, le goût de l'éther formique rappelle la pêche et [illegible], celui de l'éther acétique est analogue à certaines [illegible] de vie, celui des éthers butyrique et valérique ressemble

au goût de la pomme de reinette et de l'ananas, etc. L'alcool produit encore l'aldéhyde, l'acide acétique, principe essentiel du vinaigre, et qui se retrouve dans diverses sécrétions animales; l'acide oxalique, si répandu dans l'économie des végétaux et même dans celle des animaux (calculs muraux), etc. A l'alcool se rattache aussi la taurine, principe naturel contenu dans les tissus animaux. Avec l'acide acétique monochloré, c'est-à-dire avec un dérivé de l'alcool, on forme l'acide glycollique et la glycollammine ou sucre de gélatine, principe naturel des plus répandus dans l'économie humaine; le dernier principe est l'un des composants de l'acide hippurique. Enfin on montrera comment l'acide lactique peut être obtenu synthétiquement avec l'aldéhyde, dérivé lui-même de l'alcool. Il suffit de nommer cet acide pour rappeler aussitôt le rôle qu'il joue, non-seulement dans la fermentation du lait, mais surtout dans la plupart des liquides de l'économie humaine. Tous les corps qui viennent d'être énumérés ont été formés avec l'alcool, c'est-à-dire avec le gaz oléfiant; en définitive, on sait donc les former au moyen des éléments qui les constituent.

La même remarque s'applique au propylène, à l'alcool propylique et à leurs dérivés, tout aussi nombreux que ceux du gaz oléfiant. Avec cet alcool, on forme l'acide propionique, qui se retrouve dans les liquides de l'économie humaine; avec le même alcool, on peut produire l'acide butyrique, dont le rôle naturel est plus important encore. Avec le propylène, on produira sans doute également, par des méthodes dès à présent indiquées, mais qui n'ont pas été réalisées jusqu'au bout, l'essence d'ail, l'essence de moutarde et la glycérine elle-même.

Disons encore que le butylène fournit l'alcool butylique, puis l'acide butyrique, principe contenu à l'état libre, dans plusieurs sécrétions animales, et à l'état combiné, dans le beurre. L'acide butyrique, oxydé de nouveau, produit l'acide du succin, lequel fait également partie de l'absinthe, de la laitue vireuse et de la térébenthine.

L'amylène sert à former l'alcool amylique ou huile de pommes de terre, substance qui se retrouve dans les résidus de la plupart des liquides fermentés. Quelques-uns des éthers

[illegible] existent dans la nature. Du moins l'éther [illegible] odeur de la poire, et l'éther amylvalé-[illegible]. Mais l'identité des principes odorants [illegible] principes artificiels dont il s'agit n'est point [illegible]. Au contraire, on peut établir l'exis-[illegible] de l'acide valérique, produit d'oxydation de [illegible]; car cet acide se rencontre à l'état libre dans [illegible] animales, dans les racines de la valériane, dans [illegible] *Viburnum opulus*, etc.; il existe encore à l'état de [illegible] glycérique dans l'huile de marsouin et dans les huiles [illegible]. L'aldéhyde valérique, produit de l'oxydation de [illegible] amylique, peut servir à former la leucine, c'est-à-dire [illegible] répandu à l'état libre ou combiné dans l'organi-[illegible] animale.

[illegible] encore à parler du phénol, principe contenu dans [illegible] et dans l'urine humaine, de la benzine, de la naphtaline et de leurs dérivés : tous ces corps peuvent être obtenus par synthèse totale, au moyen des corps simples qui les constituent. Leur synthèse conduit d'une manière presque nécessaire à celle des acides benzoïque, salicylique, cinnami-que, anisique, cuminique, hippurique, etc., et par suite à la synthèse des essences d'amandes amères, de reine des prés, de cannelle. Mais il paraît inutile de pousser plus loin cette énumération. Si l'on voulait nommer ici tous les principes qui peuvent être formés avec les carbures d'hydrogène ou avec les alcools dont la synthèse est probable ou réalisée, il faudrait énumérer la plupart des principes organiques les mieux définis.

Dans cette exposition, à côté des faits certains et démontrés on signalera un grand nombre de rapprochements plus ou moins vraisemblables, fondés sur les mêmes méthodes générales, et dignes d'être l'objet d'investigations ultérieures. On y indi-quera surtout un nouvel ordre de problèmes généraux qui ont été à peine abordés jusqu'ici dans quelques cas particuliers : on veut parler des problèmes inverses. On dit plus haut com-ment dans ces problèmes, après avoir obtenu un principe or-ganique déterminé, on se propose de le transformer de nou-veau et de régénérer les principes qui l'ont produit en se décomposant. La solution générale des problèmes inverses

fournit seule une réponse précise à une question bien souvent soulevée, à savoir celle de la constitution des composés organiques.

Ainsi se trouveront établis entre les éléments, les carbures, les alcools, et leurs dérivés, tant naturels qu'artificiels, les relations les plus étroites et les plus propres à assembler définitivement les unes avec les autres toutes les assises superposées de la chimie organique.

§ 3.

Les premiers travaux qu'il s'agit d'accomplir au delà des limites précédentes concernent les principes sucrés et les principes fixes constitutifs des tissus végétaux. L'étude de ces principes forme comme une seconde chimie organique, plus vaste encore que celle des matières volatiles, infiniment plus délicate, plus importante peut-être, en raison de ses applications physiologiques. C'est à l'étude des principes sucrés et des corps gras neutres que le Livre III de cet ouvrage sera consacré.

On exposera d'abord les méthodes par lesquelles on obtient la synthèse des combinaisons que les principes sucrés forment avec d'autres substances. La synthèse des corps gras neutres présente l'exemple le plus étendu qui soit encore connu de ce genre de composés. Elle fournit les lois générales de composition qui sont relatives aux alcools polyatomiques et à leurs dérivés.

On étudiera ensuite les composés analogues aux corps gras et susceptibles d'être formés synthétiquement à l'aide des diverses matières sucrées qui jouent le même rôle que la glycérine : cette étude renferme un grand nombre de faits nouveaux et inédits. Elle devient plus essentielle encore, en raison des analogies que tous ces composés présentent à l'égard d'un grand nombre de principes immédiats naturels très-importants dans la végétation, tels que la salicine, l'amygdaline, etc. D'après les résultats qui seront exposés, la constitution de ces principes paraît définitivement établie ; leur formation même semble reposer seulement sur un problème de pratique chimique, d'ailleurs extrêmement délicat. Enfin on étudiera, avec détails, dans le Livre III, les divers principes sucrés : l'impor-

tance de ces principes dans l'organisation des êtres vivants, les rapprochements probables qu'ils présentent vis-à-vis des acides fixes de la végétation et de la plupart des autres principes naturels, le rôle qu'ils sont dès lors appelés à jouer dans les recherches synthétiques, justifient les développements donnés à leur étude.

C'est ainsi que la chimie organique se trouvera parcourue, sinon complétement, du moins dans ses parties les mieux connues, les plus clairement liées par des relations générales. Cependant cet ouvrage, fondé sur les idées de synthèse, n'a pu comprendre encore l'ensemble des substances qui existent au sein des êtres organisés. Au delà des corps qui vont être décrits, l'étude des principes immédiats naturels nous révèle l'existence de lacunes énormes que nous sommes impuissants jusqu'ici à combler par la synthèse. Signalons en effet les principaux groupes qui demeurent compris en dehors de ces catégories : ce sont plusieurs acides fixes, diverses essences, les alcaloïdes naturels, les matières colorantes, enfin les substances albuminoïdes. C'est assez dire que si les principes généraux de la synthèse sont posés, un champ immense reste à parcourir. Mais les progrès réalisés dans le domaine déjà conquis justifient les espérances ultérieures et indiquent la direction des travaux futurs, en même temps qu'ils augmentent chaque jour les ressources dont nous disposons.

En effet, la synthèse des acides fixes peut être regardée comme voisine; elle sera sans doute fondée sur les mêmes méthodes qui permettent déjà d'obtenir l'acide oxalique et l'acide lactique. La synthèse des essences, celle des alcalis, celle des matières colorantes, quoiqu'un peu plus éloignées, paraissent se rattacher encore aux méthodes générales de synthèse que nous allons décrire : seulement, dans ces nouvelles recherches, il sera indispensable de tenir un compte extrêmement attentif des phénomènes d'isomérie étudiés dans le Livre IV.

Quant aux principes azotés de nature animale, dits albuminoïdes, leur étude analytique est à peine ébauchée. Leur extrême altérabilité sous les influences les plus légères et l'absence des caractères définis fondés sur la volatilité et sur la cristallisation, qui servent habituellement de guides aux chi-

mixtes, opposent à l'étude de ces principes des obstacles qui n'ont point été surmontés. En raison de cet état d'incertitude et d'ignorance, l'étude de l'albumine et des principes analogues a été rejetée en dehors du cadre de cet ouvrage.

§ 4.

Après avoir exposé le détail des synthèses accomplies en chimie organique, il a paru nécessaire de résumer dans le Livre IV l'esprit général des méthodes employées à la métamorphose des matières organiques. En conséquence, on traitera dans ce Livre des réactions, envisagées au point de vue de la synthèse et de la formation artificielle des principes naturels. On tâchera de montrer comment un chimiste exercé peut maintenant indiquer, dans la plupart des cas, au milieu de quel cercle de métamorphoses la formation d'un principe naturel doit être recherchée et par quelles voies on peut espérer la réaliser.

On consacrera un Chapitre entier à l'étude des phénomènes connus sous le nom d'actions de contact et de fermentations. Ils jouent un grand rôle en chimie organique et dans les changements qui ont lieu au sein des êtres vivants ; leur nature véritable, encore obscure, exige des développements tout particuliers. On les décrira avec étendue et sous un point de vue nouveau et général. On donnera ensuite l'exposé des faits relatifs à l'isomérie, sans la connaissance desquels toute synthèse est impossible ou incertaine.

Enfin, on cherchera à préciser les épreuves générales auxquelles il faut recourir pour démontrer qu'un principe obtenu par l'art est réellement identique avec un principe naturel.

On terminera en signalant un autre ordre de recherches, à la fois analytiques et synthétiques : il s'agit de la formation des principes naturels dans les êtres vivants. Cette formation s'exécute en vertu de métamorphoses presque toujours ignorées, bien que les hypothèses ne manquent point pour les expliquer. Aujourd'hui, la science doit se proposer d'en étudier expérimentalement le mécanisme véritable et d'imiter ensuite synthétiquement ce mécanisme, aussi fidèlement que possible. C'est là un objet presque aussi essentiel que la formation des prin-

tance de ces principes dans l'organisati
les rapprochements probables qu'ils p
acides fixes de la végétation et de la p
cipes naturels, le rôle qu'ils sont dès l
les recherches synthétiques, justifient l
nés à leur étude.

C'est ainsi que la chimie organiq
sinon complétement, du moins dan
nues, les plus clairement liées pa
pendant cet ouvrage, fondé sur l
comprendre encore l'ensemble d
sein des êtres organisés. Au de
crits, l'étude des principes i
l'existence de lacunes énorm
jusqu'ici à combler par la syn
cipaux groupes qui demeur
gories : ce sont plusieurs a
alcaloïdes naturels, les n
stances albuminoïdes. C
généraux de la synthèse
à parcourir. Mais les pro
quis justifient les espé
tion des travaux futu
chaque jour les ress

En effet, la synth
comme voisine; el
méthodes qui per
l'acide lactique.
celle des matièr
paraissent se ra
thèse que nou
recherches, i
ment attent
Livre IV.

Quant au
noïdes, l
trême alt
sence d
cristall

LIVRE PREMIER.

SYNTHÈSE DES CARBURES D'HYDROGÈNE.

CHIMIE ORGANIQUE

FONDÉE

SUR LA SYNTHÈSE.

LIVRE PREMIER.

SYNTHÈSE DES CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les matières organiques résultent en général de la combinaison de quatre corps élémentaires, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, unis deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, dans des proportions extrêmement variées. Or tous les progrès de la science accomplis jusqu'à ce jour tendent à prouver que les composés quaternaires naturels, renfermant à la fois les quatre éléments ci-dessus, peuvent être reconstitués avec les composés ternaires qui renferment seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Les composés ternaires se ramènent eux-mêmes aux composés binaires, et presque toujours à ceux qui résultent de l'union du carbone avec l'hydrogène. En sorte que tout le problème synthétique se trouve en définitive concentré dans la formation des carbures d'hydrogène.

Cette formation présente de grandes difficultés; car le carbone ne se combine point directement avec l'hydrogène. Mais on peut réaliser leur combinaison en faisant réagir les éléments à l'état naissant, c'est-à-dire en profitant de l'aptitude à entrer dans une combinaison nouvelle que possèdent les corps, au moment où ils sortent d'une autre combinaison.

C'est en s'appuyant sur ces idées que, dans les expériences qui vont être exposées, on a cherché à tirer parti de tous les

composés binaires que le carbone forme avec d'autres substances. Ainsi l'on a essayé successivement l'action des corps hydrogénants :

Sur les composés oxygénés du carbone (acide carbonique et oxyde de carbone);

Sur le sulfure de carbone;

Sur les chlorures de carbone, etc.

Ces expériences ont conduit d'abord à la synthèse des carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant, la naphtaline, etc.; et cette synthèse, ainsi démontrée au moyen des éléments, est devenue l'origine de formations nouvelles.

En effet, avec les premiers carbures on produit des composés oxygénés; ces composés sont à leur tour le point de départ de carbures d'hydrogène plus compliqués que ceux qui leur ont donné naissance. Avec les carbures nouveaux on forme des combinaisons oxygénées correspondantes, et l'on s'élève ainsi à des composés de plus en plus compliqués par une série graduelle de transformations fondées sur des méthodes régulières. La puissance de ces méthodes semble s'étendre pour ainsi dire indéfiniment.

Les premières formations, celles des carbures les plus simples, sont donc les plus importantes, car elles servent de base à toutes les autres. Elles sont aussi les plus difficiles. En voici l'indication détaillée.

On a formé par synthèse, avec les éléments, les carbures d'hydrogène suivants :

Gaz des marais ou hydrogène protocarboné.	$C^2 H^4$
Gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné.......	$C^4 H^4$
Propylène............................	$C^6 H^6$
Butylène.............................	$C^8 H^8$
Amylène..............................	$C^{10} H^{10}$
Benzine..............................	$C^{12} H^6$
Naphtaline...........................	$C^{20} H^8$

Après avoir obtenu et isolé ces carbures d'hydrogène, on s'est efforcé d'établir sur des preuves d'une certitude absolue l'identité complète des carbures ainsi formés de toutes pièces avec les produits dérivés des substances organiques naturelles

par les méthodes analytiques connues jusqu'à ce jour. A cette fin, on a fait passer ces carbures par une même série de transformations caractéristiques, et l'on s'est surtout attaché à les engager dans des combinaisons cristallisées et nettement définies, telles que les éthylsulfates de baryte et de chaux, le propylsulfate de baryte, les formiates de baryte et de plomb, etc.

Pour prévenir tout soupçon relatif à l'origine des matières premières employées dans ces expériences, on a tiré le carbone de combinaisons purement minérales et notamment du carbonate de baryte. Car, dans les expériences de synthèse, les résultats ne peuvent être regardés comme concluants que s'ils ont été obtenus avec des composés parfaitement définis, tels que les corps gazeux, volatils ou cristallisés, et s'ils ont été réalisés par une suite d'opérations dans lesquelles on a employé seulement des réactifs, des agents et des dissolvants purement minéraux. Au contraire, les substances d'origine organique, et notamment le charbon, ont été formellement exclues de ces expériences, parce que les résultats auxquels leur emploi aurait pu conduire seraient nécessairement douteux ; en effet, toutes ces substances, et le charbon en particulier, retiennent presque constamment de petites quantités d'hydrogène, et conservent d'ordinaire une structure spéciale, dépendant de leur origine organique, que l'on ne saurait reproduire à volonté, et dont on ne peut pas apprécier l'influence sur les phénomènes.

Les formations obtenues dans ces recherches ont été assujetties dans leur réalisation à toute la rigueur des conditions précédentes.

L'ensemble de ces synthèses va être exposé dans l'ordre suivant (1) :

CHAPITRE I. — Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène.

---

(1) Les matériaux de ce premier Livre sont puisés entièrement dans les Mémoires suivants où l'on trouvera le détail des analyses :

BERTHELOT : Sur la synthèse des carbures d'hydrogène : *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 69 ; 1858. — Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique : même Recueil, 3e série, t. XXXIII, p. 295 ; 1851. — Sur les relations qui existent entre l'acide formique et l'oxyde de carbone : même Recueil, 3e série, t. XLVI, p. 477 ; 1856. — Substitutions inverses : même

CHAPITRE II. — Transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène.

CHAPITRE III. — Transformation des chlorures de carbone en carbures d'hydrogène.

CHAPITRE IV. — Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et sur les butyrates.

Recueil, 3[e] série, t. LI, p. 48; 1857. — Sur les précautions à prendre pour chauffer les corps en vases clos : *Journal de Pharmacie*, 3[e] série, t. XXIII, p. 351 ; 1853.

Voir aussi les Mémoires relatifs à la synthèse des alcools, cités au commencement du second Livre.

CHAPITRE PREMIER.

TRANSFORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

SECTION PREMIÈRE.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE FORMIQUE.

§ 1.

La transformation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en carbures d'hydrogène est l'expérience de synthèse la plus concluante que l'on puisse réaliser; car l'acide carbonique et l'oxyde de carbone sont doués de propriétés constantes et nettement définies en vertu de leur état gazeux. Ils peuvent être obtenus, soit avec le carbone lui-même, soit avec une combinaison de ce corps simple, quels qu'en soient l'état actuel, la stabilité et l'origine; on les forme notamment avec les carbonates naturels, composés purement minéraux et susceptibles d'être reproduits dans un état toujours identique. On peut d'ailleurs prendre à volonté pour point de départ l'acide carbonique ou l'oxyde de carbone; car ces deux corps peuvent être aisément transformés l'un dans l'autre, à l'aide d'agents purement minéraux.

Divers procédés ont été employés dans le cours de ces recherches pour changer les composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène. Ce qui rend surtout ce changement difficile, c'est la stabilité extrême des composés oxygénés du carbone, opposée à la facile destruction des carbures d'hydrogène. Quel que soit l'agent employé, il n'est guère possible de décomposer directement l'oxyde de carbone à une température inférieure à celle du rouge vif, c'est-à-dire à une tem-

pérature inférieure à celle à laquelle cessent d'exister les carbures d'hydrogène, aussi bien que tous les autres composés organiques. On sait d'ailleurs que l'on ne réussit guère à produire une combinaison en faisant réagir les corps à une température voisine de celle de la destruction de cette combinaison; car la plupart des faits semblent indiquer que les forces mises en jeu dans la combinaison à une certaine température, avant de se renverser pour opérer la décomposition à une température plus haute, cessent de donner lieu à des effets sensibles de combinaison ou de décomposition durant un intervalle de température plus ou moins étendu.

Aussi les procédés de réduction directe des composés oxygénés du carbone par les composés hydrogénés n'ont-ils point fourni de résultats satisfaisants; il est nécessaire d'effectuer l'hydrogénation du carbone en deux temps.

D'abord on engage le carbone dans une combinaison organique proprement dite, en produisant l'acide formique par l'union directe de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau.

On obtient ainsi un premier composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, identique avec l'un de ceux qui se produisent sous l'influence de la vie; il offre dans sa stabilité et dans ses réactions les mêmes caractères généraux que les substances organiques naturelles, c'est-à-dire cette même propriété de se transformer graduellement sous l'influence de forces peu énergiques en donnant naissance à de nouveaux composés, analogues à lui-même et formés également par l'union du carbone avec l'hydrogène.

En vertu de ces propriétés, l'acide formique se prête à la formation de nouveaux composés organiques; c'est le premier anneau de la série auquel on parvient à rattacher successivement tous les autres.

En effet, si l'on unit l'acide formique avec la baryte, et si l'on soumet à l'action de la chaleur le formiate de baryte, ce corps se décompose de la même manière que les autres composés organiques. Le carbone qu'il renferme se sépare en deux parties : l'une d'elles obéit aux affinités les plus puissantes et forme le composé le plus simple et le plus stable possible, l'acide carbonique, lequel demeure uni avec la baryte; tandis

que l'autre partie du carbone, se trouvant à l'état naissant, forme avec le reste de l'oxygène de la substance, et avec son hydrogène, tous deux aussi mis en rapport à l'état naissant, divers composés : les uns simples et stables, tels que l'oxyde de carbone, l'eau et le carbone lui-même ; les autres complexes et formés par le jeu indirect d'affinités plus faibles, tels que l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, l'hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant, le propylène et diverses substances plus compliquées encore. Ce sont précisément les carbures d'hydrogène que l'on cherche à former.

En résumé, l'oxyde de carbone uni aux éléments de l'eau produit l'acide formique, et le formiate de baryte distillé développe des carbures d'hydrogène : c'est le point de départ de la synthèse des matières organiques.

§ 2.

L'acide formique est très-répandu dans la nature : les fourmis lui doivent leur odeur caractéristique, les orties, leurs propriétés irritantes ; il se trouve dans la sueur, parfois même dans le sang et dans les divers liquides du corps humain ; bref, il se rencontre fréquemment dans les tissus des animaux et des végétaux. L'acide formique ne joue pas un rôle moins important dans les transformations que subissent les principes organiques soumis à l'action des réactifs, car il se forme par voie d'oxydation aux dépens de la plupart de ces principes.

Voici comment on est conduit à la synthèse de l'acide formique : l'oxyde de carbone ne diffère de cet acide que par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{C^2O^2} + 2HO,$$

et l'acide formique, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, se décompose précisément en eau et en oxyde de carbone.

Ces rapprochements conduisent à transformer l'oxyde de carbone en acide formique. Seulement la fixation des éléments de l'eau ne s'opère pas d'une manière directe ; il est nécessaire de la déterminer par l'intervention d'un alcali, c'est-à-dire d'un corps apte à se combiner avec l'acide formique que l'on

pérature inférieure à celle à l... état de for-
bures d'hydrogène, aussi bi...
organiques. On sait d'ail... xpérience syn-
produire une combinais...
température voisine de... huit 10 grammes
binaison; car la plup... à la lampe le col
forces mises en jeu... puis on dirige dans
pérature, avant d... prend la place de
à une tempéra... le ballon à la lampe.
effets sensibl... un bain d'eau, et on
un interval... -dix heures. Au bout
Aussi ... mercure, et l'on con-
génés d... st produit : l'oxyde de
fourn...
l'hyd... es ballons; on sursature
... istille.
... r, le goût, la volatilité et
... ation d'acide formique.
... niques, car il peut donner
... et de plomb, définis par
... sition et par leurs réactions.
... lcool, il produit de l'éther
... at et de mercure. Traité par
... noircir de l'oxyde de carbone
... umis à la distillation, donne
... ate de baryte ordinaire.
... ctères ne laisse aucun doute
... et de l'acide formique.
... ent ont été répétées et variées
... de vue de leurs matériaux et de

... avec de l'oxyde de carbone pré-
... soit au moyen d'un mélange
... a exécutées sur une grande
... l'oxyde de carbone préparé au
... de baryte, c'est-à-dire avec des
... on a produit plusieurs cen-
... de baryte, comme il sera dit

...ement effectué l'absorption de l'oxyde de carbone ...ion de l'acide formique avec le carbonate de potasse à 220 degrés, et avec l'hydrate de baryte, à 100 degrés. ...s'est assuré que le laps de soixante-dix heures est nécessaire à 100 degrés pour obtenir une absorption complète de l'oxyde de carbone par la potasse. L'action est même plus lente si l'on n'opère pas en présence d'un grand excès de potasse. A 220 degrés la même absorption n'exige que dix heures. A la température ordinaire, l'oxyde de carbone est également absorbé par une dissolution aqueuse de potasse; mais cette absorption est extrêmement lente : en quatre mois, les quatre cinquièmes d'un volume donné d'oxyde de carbone ont été ainsi absorbés. Une agitation extrêmement prolongée ne paraît pas activer cette combinaison.

La transformation de l'oxyde de carbone en acide formique peut encore être établie d'une manière indirecte, en modifiant l'une des réactions dans lesquelles se développe l'oxyde de carbone, de façon à combiner ce gaz à l'état naissant avec les éléments de l'eau et à obtenir facilement et en abondance l'acide formique lui-même. Ce but peut être atteint en prenant pour point de départ la réaction par laquelle on produit d'ordinaire l'oxyde de carbone, à savoir, la décomposition de l'acide oxalique :

$$\underset{\text{Ac. oxalique}}{C^4H^2O^8} = \underset{\text{Ac. carbonique.}}{C^2O^4} + \underset{\text{Oxyde de carbone}}{C^2O^2} + 2HO.$$

On peut, en effet, combiner avec les éléments de l'eau tout l'oxyde de carbone fourni par l'acide oxalique, et transformer simplement cette dernière substance en acide carbonique et en acide formique :

$$\underset{\text{Ac. oxalique}}{C^4H^2O^8} = \underset{\text{Ac. carbonique.}}{C^2O^4} + \underset{\text{Ac. formique.}}{C^2H^2O^4}.$$

Il suffit de faire intervenir un autre corps opérant par action de contact : la glycérine.

En effet, l'acide oxalique, chauffé à 100 degrés avec son poids de glycérine sirupeuse, donne lieu à un dégagement régulier d'acide carbonique pur, totalement exempt d'oxyde de carbone; ce dernier demeure uni aux éléments de l'eau à l'état d'acide formique, lequel retient la moitié du carbone de

cherche à ... observation un
miate. ... acide formique en

On ...
thétique ... ammes d'acide oxa-
Dan... glycérine sirupeuse et
de ... serpentin et un réci-
du ... alambic. La tempéra-
le ... Bientôt une vive effer-
... l'acide carbonique pur.
... environ, tout l'acide oxa-
... quantité d'eau chargée d'a-
... dans l'alambic la glycérine
... l'acide formique. On verse
... distille, en évitant que la
... de 120 degrés; on remplace
... continue l'opération jusqu'à
... soit plus notablement acide. A
... formique s'est volatilisé avec
... et intégralement dans l'alam-
... décomposer une nouvelle proportion
... troisième, etc.
... commerce :

... $4HO$

... de son poids d'acide formique,
... formule suivante, qui représente

$$... C^2O^4 + 4HO + C^2H^2O^4.$$

... régulière, qu'elle peut être
... des quantités quelconques d'acide
... d'ailleurs presque aucune surveillance.
... prépare est très-pur et complétement
... Saturé par les carbonates de chaux,
... de plomb, il fournit, dès la première
... purs de chaux, de baryte, de

... très propre à mettre en évidence les
... l'oxyde de carbone et l'acide for-

mique; mais la démonstration véritable et complète de la synthèse de cet acide résulte de sa formation directe au moyen de l'oxyde de carbone libre.

L'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse offre l'un des exemples les plus frappants et les plus inattendus de la transformation de l'un des gaz les plus simples de la chimie minérale en un composé organique doué d'affinités actives. On sait d'ailleurs que l'oxyde de carbone a été jusqu'ici réputé presque inerte et classé en dehors des substances douées d'une fonction chimique nettement caractérisée.

A cet égard, la réaction en vertu de laquelle il se change en acide formique montre tout le parti que l'on peut attendre des actions lentes et continues exercées entre des substances douées en apparence de peu d'affinité réciproque. Si la combinaison se forme avec lenteur, c'est en raison de la faiblesse des affinités mises en jeu, et, probablement aussi, en raison d'une différence marquée entre l'état moléculaire des corps primitifs et celui du composé produit. L'état initial ne se modifie que successivement et avec une sorte de difficulté. De là toute l'efficacité des actions lentes pour provoquer les transformations chimiques. Grâce à l'intervention du temps, on met en jeu les affinités les plus faibles, celles qui dans les conditions ordinaires d'action rapide demeurent latentes ou entravées par l'état physique des corps, par la cohésion, comme on disait naguère. Ces affinités produisent graduellement les phénomènes de combinaison ou de décomposition les plus variés et souvent les plus analogues aux actions naturelles, par leurs résultats aussi bien que par leur mécanisme.

L'emploi des vases clos se prête merveilleusement à l'étude de ces réactions lentes, car il permet de se placer dans des conditions nettement définies et exclut d'une manière absolue les influences atmosphériques. De plus, et c'est là son principal avantage, il permet de prolonger indéfiniment le contact des mêmes particules matérielles, tandis que, dans les réactions ordinaires, ces particules, si elles n'agissent instantanément, sont entraînées au loin et soustraites à tout contact prolongé, à toute modification graduelle, mais permanente.

C'est en se plaçant dans ces conditions nouvelles, en substituant l'emploi lent et continu des affinités faibles au jeu in-

[illegible] des affinités puissantes, plus propres à détruire les [illegible] organiques qu'à leur donner naissance, que l'on [illegible] à former par voie synthétique les produits spon[illegible] l'organisation vivante.

SECTION II.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE FORMIQUE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

---

§ 1.

L'acide formique est un composé ternaire : il est formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Dès lors il suffira, pour obtenir des carbures d'hydrogène, d'enlever l'oxygène qu'il contient par un procédé quelconque, sans détruire l'association du carbone avec l'hydrogène.

Cette élimination de l'oxygène est loin d'être facile. En effet, l'acide formique isolé n'est susceptible jusqu'ici que de deux réactions : tantôt son hydrogène se sépare uni à la moitié de l'oxygène sous forme d'eau, le reste de l'oxygène demeurant uni au carbone sous forme d'oxyde de carbone, c'est à dire que l'on retourne au point de départ; tantôt le carbone de l'acide formique s'oxyde plus ou moins complétement, l'hydrogène se dégageant à l'état libre ou combiné avec l'oxygène sous forme d'eau. Dans tous les cas, l'hydrogène se sépare sans avoir contracté de combinaison avec le carbone.

Mais voici dans quelles conditions on peut réaliser cette combinaison. Il suffit de suroxyder une portion de l'acide formique aux dépens de l'oxygène d'une autre portion, dont le carbone devient apte à agir sur l'hydrogène du tout : on oppose ainsi à elle-même l'affinité si puissante que le carbone présente vis-à-vis de l'oxygène. Ces conditions se trouvent réalisées dans la distillation sèche du formiate de baryte. Le partage y est provoqué par l'intervention d'une base puissante, la baryte, laquelle détermine à une haute température la formation de l'acide carbonique auquel elle demeure combinée. Or l'acide carbonique renferme plus d'oxygène que l'acide formique, la proportion est telle, que si une partie du carbone

du formiate de baryte se sépare sous forme de carbonate de baryte en se suroxydant, le reste des éléments sera constitué par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène à équivalents égaux :

$$\underset{\text{Formiate.}}{C^2HBaO^4} = \underset{\text{Carbonate.}}{CO^2, BaO} + (CHO).$$

Ce carbone, cet oxygène et cet hydrogène, ainsi mis en rapport à l'état naissant au sein d'une même substance, réagissent les uns sur les autres de façon à produire toutes les combinaisons stables dans les conditions de l'expérience. Or les trois corps simples sont dans des proportions relatives telles, qu'ils ne peuvent se résoudre entièrement en composés binaires oxygénés; une portion de l'hydrogène ou du carbone sera nécessairement mise en liberté, à moins que ces deux corps n'entrent en combinaison réciproque : ce dernier cas se trouve en effet réalisé sur une portion de la matière entrée en réaction.

D'où résultent des carbures d'hydrogène, parmi lesquels on a pu isoler et caractériser le gaz des marais, C^2H^4, le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6.

Voici le détail des deux principales expériences :

L'une d'elles a été exécutée sur de l'acide formique, préparé directement au moyen de l'oxyde de carbone.

§ 2.

Cette expérience étant fondamentale, il est nécessaire de la décrire avec développement. Elle se compose de quatre périodes successives :

1°. Production du formiate de potasse avec les éléments minéraux;

2°. Transformation du formiate de potasse en formiate de baryte;

3°. Distillation du formiate de baryte;

4°. Préparation à l'état isolé du gaz oléfiant et du gaz propylène; transformation du gaz oléfiant en éthylsulfate de baryte.

I. On prépare l'oxyde de carbone en chauffant au rouge vif un mélange de limaille de fer et de carbonate de baryte naturel : le gaz se trouve ainsi formé à l'aide d'éléments pure-

à volonté dans
ment cet oxyde
salfurique, on en
contenant de la

col, suffisamment
atmosphère, on les
chacun d'eux 8 à
potasse solide, par-
On étrangle à la
de façon à le terminer
de laquelle on puisse
on fixe un robinet qui
met en communication
atique à l'aide d'un se-
tube de plomb, et l'on
tement que possible. Cela
on détache le caoutchouc
le met en communication
de carbone; on ouvre alors
et ceux du gazomètre, de
graduel et régulier; l'eau
azomètre remplace à mesure
et son niveau permet de
bone sous une pression un
sphérique. A ce moment, on
che le ballon, on le transporte
on ouvre son robinet et on
tilant l'étranglement compris

remplis, on les emballe avec
grandes chaudières; on remplit
bouillir, en renouvelant l'eau à
fin de chaque semaine, on re-
sous le mercure un petit bal-

carbone n'a été trouvée complète
durant lesquelles la température
à 100 degrés pendant plus

de deux cents heures. Le temps nécessaire pour obtenir ce résultat est plus long que celui qui a été indiqué à l'occasion de la synthèse de l'acide formique. Cette différence de durée paraît due à la proportion de potasse, beaucoup plus faible dans la dernière expérience que dans les premières.

II. L'absorption de l'oxyde de carbone et sa transformation en formiate de potasse étant terminées, il est nécessaire d'isoler l'acide formique et de le changer en formiate de baryte. C'est ce qu'il est facile de réaliser : il suffit de saturer la potasse par l'acide sulfurique et de distiller, pour obtenir l'acide formique; puis on le sature par le carbonate de baryte, et on obtient par évaporation le formiate de baryte.

A cet effet, on ouvre les ballons, on en délaye le contenu dans une quantité d'eau distillée la plus petite possible, on les rince avec un peu d'eau. On obtient ainsi une dissolution aqueuse de formiate de potasse, renfermant un excès d'alcali et diverses substances minérales empruntées au verre des ballons. On la sature exactement par de l'acide sulfurique pur, étendu de son volume d'eau. Dans la liqueur cristallise du sulfate de potasse, que l'on sépare par décantation. On ajoute alors à cette liqueur une proportion d'acide sulfurique suffisante pour saturer toute la potasse unie à l'acide formique, et on distille avec ménagements. Quand la plus grande partie de l'eau chargée d'acide formique a distillé, on laisse refroidir et on sépare une nouvelle proportion de sulfate de potasse cristallisé, puis on continue la distillation. Vers la fin, on ajoute de l'eau dans la cornue, et on prolonge la distillation, en répétant cette addition d'eau, jusqu'à ce que le liquide distillé ne présente plus sensiblement de réaction acide. On réunit alors tous les liquides obtenus par distillation; ils renferment l'acide formique. On les sature par le carbonate de baryte, en complétant la saturation sous l'influence d'une légère chaleur, et on évapore à cristallisation la liqueur filtrée.

Le poids du formiate de baryte obtenu avec l'oxyde de carbone s'est élevé à près de 300 grammes.

III. On l'a soumis à l'action de la chaleur pour obtenir les carbures d'hydrogène.

Les carbures que l'on se propose d'isoler peuvent être de trois espèces : les uns liquides ou solides; les autres gazeux

mes ... ates, volatils et de-
le ... ; enfin, les der-
d ... mir directement au
... est le gaz des marais.
... a obtenir séparément
... la description :
... dans une cornue de grès
... un demi-litre. La cornue
... vides et entourés d'eau
... et destinés à la conden-
... éprouvette à pied, de forme
... de brome placés sous une
... par la cornue et refroidis dans
... barbotent dans le brome; le gaz
... condensent sous forme de bro-
... absorbés passent, mélangés avec
... cuve à eau où ils sont recueillis.
... de fuite qui résultent de la poro-
... appareil doit être construit de façon à
... des gaz sous une pression aussi
... toutefois à leur absorption par le

... employé dans cette expérience, ne
... organique en proportion sensible :
... brome se sont dissous dans une lessive
... de résidu ; et 300 grammes du même
... dans un courant d'hydrogène pur,
... de résidu.
... on chauffe la cornue en l'entourant de
... les gaz se dégagent, traversent le
... sur la cuve à eau.
... est terminée, on étudie les produits
... naissance.
... est brisée pour en examiner le contenu :
... de baryte pur ou sensiblement, mêlé in-
... petite proportion de carbone noir et
... est remarquable par son origine, car il
... de baryte primitif, et, conséquemment, du
... carbone.

Le liquide contenu dans les deux premiers flacons est formé de deux couches : la plus grande masse est de l'eau chargée d'une faible proportion de substances empyreumatiques; au fond des vases se trouvent quelques gouttes d'un liquide goudronneux, dont l'odeur est tout à fait analogue à celle des produits de la distillation du sucre ou de l'acide tartrique. La quantité de ce liquide était trop faible pour en permettre un examen plus approfondi; mais il est évident que c'est là un composé hydrocarboné complexe, analogue à ceux qui prennent naissance dans la destruction par la chaleur des composés organiques proprement dits.

Le brome, dissous dans une lessive de soude moyennement concentrée et employée en excès, a abandonné plusieurs grammes d'un liquide neutre, plus dense que l'eau, analogue à la liqueur des Hollandais, et sur lequel on reviendra tout à l'heure.

Les gaz recueillis sur la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais : la proportion de ces gaz varie aux diverses époques de l'expérience.

Un échantillon recueilli vers le milieu de la distillation et privé d'acide carbonique par l'action de la potasse, renfermait :

Gaz des marais, C^2H^4..........	10,0
Oxyde de carbone............	49,5
Hydrogène..	40,0
Azote......................	0,5
	100,0

Ces résultats établissent la formation du gaz des marais ou hydrogène protocarboné, C^2H^4, dans la distillation du formiate de baryte.

Les autres carbures d'hydrogène ont été condensés sous forme de bromures; il est nécessaire de les régénérer à l'état libre.

IV. La condensation du gaz oléfiant et du propylène dans le brome permet de séparer ces carbures d'hydrogène des autres gaz combustibles produits simultanément. On les recueille par ce procédé, quelque faible que soit leur proportion; et la formation de tels bromures, liquides, définis, inattaquables à

froid et même à une température de 50 à 60 degrés par une lessive alcaline étendue ou concentrée, fournit un premier indice de l'existence des carbures qui possèdent la composition de l'hydrogène bicarboné.

On purifie ces bromures en les distillant avec ménagement : la plus grande quantité distille au voisinage de 130 degrés, une proportion sensible, de 130 à 150 degrés; quelques gouttes passent encore à une température plus haute.

Ces degrés de volatilité correspondent aux points d'ébullition du bromure de gaz oléfiant, du bromure de propylène, etc. Mais les indices obtenus dans les expériences précédentes doivent être contrôlés par des analyses et par une étude directe des carbures d'hydrogène. Il est donc nécessaire de décomposer les bromures, d'en séparer le brome et de régénérer à l'état libre chacun des carbures dont on y soupçonne l'existence.

On opère cette régénération en faisant réagir, sur les bromures, du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, à la température de 275 degrés.

Voici pourquoi l'on a recours à ces agents :

L'expérience prouve que l'on ne saurait éliminer complétement et régulièrement le brome contenu dans les composés précédents, ni par l'emploi des métaux isolés (sodium, fer, zinc, mercure), ni par l'emploi simultané de l'eau et des métaux qui décomposent l'eau par eux-mêmes; mais il faut s'adresser aux métaux qui, sans agir sur l'eau directement, paraissent propres à la décomposer par affinité complexe, avec le concours simultané du bromure d'hydrogène carboné. Le cuivre employé à la température de 275 degrés se prête plus particulièrement au succès de ces expériences. En effet, le cuivre tend à prendre l'oxygène de l'eau, tandis que le brome tend à s'emparer de son hydrogène, en laissant libre le carbure auquel il était combiné. La régénération du carbure résulte donc du concours régulier de deux affinités simultanées, s'appuyant l'une sur l'autre, et équivalentes à l'emploi de l'hydrogène naissant. Mais la réaction développée sous l'influence du cuivre, malgré sa netteté, est extrêmement lente; aussi a-t-on cherché à la rendre plus facile et plus rapide à l'aide d'un agent auxiliaire, l'iodure de potassium, c'est-à-dire en tirant

parti de l'instabilité bien connue des iodures d'hydrogènes carbonés. On se place dans des conditions telles, que ces composés tendent à se former, ce qui permet de réaliser plus aisément la régénération du gaz oléfiant et celle des carbures analogues.

Par cette méthode on obtient en définitive les gaz presque purs, et mélangés seulement avec de petites quantités des carbures plus hydrogénés qui leur correspondent, d'acide carbonique, et parfois d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Il est dès lors facile de vérifier par des recherches approfondies la nature et l'identité des carbures principaux.

Voici quelques détails sur les manipulations à l'aide desquelles on peut réaliser ces diverses expériences :

Dans un tube de verre vert très-épais d'une capacité égale à 100 ou 150 centimètres cubes et fermé par un bout, on introduit :

1°. 8 à 10 grammes d'iodure de potassium pulvérisé et exempt de nitrates;

2°. Une ampoule renfermant 1 à 2 grammes du bromure hydrocarboné et fermée à la lampe;

3°. Une ampoule renfermant 1 à 2 grammes d'eau et fermée à la lampe;

4°. Une quantité suffisante de cuivre laminé en feuilles très-minces. Cette quantité dépend de l'épaisseur du cuivre, lequel n'agit guère que par sa surface.

Cela fait, on effile avec précaution le tube à la lampe, de façon à obtenir à son extrémité ouverte un renflement compris entre deux parties capillaires. Tout ce travail doit être exécuté de façon à ne diminuer nulle part le rapport entre l'épaisseur du tube et son diamètre intérieur, mais plutôt de façon à l'augmenter.

On adapte, à l'aide d'un caoutchouc, le renflement du tube de verre avec un conduit de plomb communiquant avec une machine pneumatique, et on fait le vide aussi exactement que possible; puis on ferme à la lampe le tube dans l'effilure comprise entre le renflement et la partie principale. Cette fermeture doit se faire en conservant une pointe aussi fine que possible, pour permettre d'ouvrir plus tard le tube sans danger.

On agite vivement le tube, de façon à briser les ampoules et à mélanger les substances qu'il renferme; puis on l'introduit dans un cylindre de fer creux, fermé par un bout, muni à l'autre d'une tête vissée, et l'on chauffe le tout au bain d'huile à 275 degrés pendant douze à quinze heures. Cette température ne doit pas être notablement dépassée, sous peine de destruction partielle des carbures d'hydrogène.

Il ne reste plus qu'à ouvrir les tubes et à analyser les gaz.

On retire avec précaution le tube de verre du tube de fer qui le contient, puis on le glisse dans une éprouvette disposée sur la cuve à mercure; le tube s'y élève rapidement et sa pointe est brisée par le choc contre la paroi supérieure de l'éprouvette; les gaz qu'il renferme se dégagent aussitôt.

En opérant sur le mélange des bromures préparés dans les expériences précédentes et distribués dans trois tubes, on a obtenu plus d'un demi-litre de gaz régénéré. On sait que le carbone de ce gaz provient de 60 litres d'oxyde de carbone.

La portion combustible de ce gaz est un mélange de gaz oléfiant, de propylène et d'acétène (1). Le gaz oléfiant et le propylène sont régénérés directement de leurs bromures; l'acétène est un produit secondaire développé au moment de cette régénération.

Voici la composition du mélange des gaz combustibles régénérés dans cette expérience (2) :

Gaz oléfiant, C^4H^4................	76
Propylène, C^6H^6................	15
Acétène, C^4H^6................	9
	100

Ainsi se trouve établie la formation du gaz oléfiant et du propylène au moyen du formiate de baryte préparé avec de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire avec des éléments purement minéraux. L'identité du gaz oléfiant formé par cette méthode avec le gaz oléfiant ordinaire résulte, non-seulement de sa composition, mais aussi du mode d'action caractéristique qu'exerce

(1) Synonyme : hydrure d'éthyle.

(2) Sur le détail des méthodes et des calculs employés dans cette analyse, *voir* les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 83-89.

sur ce gaz l'acide sulfurique concentré. Pour la confirmer, on a poussé jusqu'au bout l'étude des produits définis de cette réaction.

On a pris le gaz régénéré des bromures et non employé dans les analyses; son volume s'élevait à près d'un demi- litre. On l'a agité pendant une minute avec de l'acide sulfurique concentré pour éliminer le propylène, puis le reste du gaz a été introduit dans un flacon et agité trois mille fois avec une autre portion d'acide sulfurique concentré. Au bout de ce temps, tout le gaz oléfiant s'est trouvé combiné avec l'acide sulfurique, sous forme d'acide éthylsulfurique; on a étendu d'eau le liquide et on l'a saturé par du carbonate de baryte. La liqueur filtrée et évaporée, d'abord au bain-marie, puis dans le vide, a fourni des cristaux définis d'éthylsulfate de baryte.

Ainsi, dans la série des expériences qui précèdent et dont l'exécution a duré plusieurs mois, le carbone contenu dans le carbonate de baryte, après avoir été changé successivement en oxyde de carbone, en formiate de potasse, en acide formique, en formiate de baryte, en gaz oléfiant, en bromure de ce gaz, en gaz oléfiant pour la seconde fois, enfin en acide éthylsulfurique et en éthylsulfate de baryte, après avoir passé par dix combinaisons successives et traversé cinq fois l'état gazeux, sans avoir jamais été en contact avec aucune substance organique, se trouve définitivement fixé dans un composé organique cristallisé, défini et dont la transformation en alcool ne présente aucune difficulté. Cette série d'expériences démontre donc complétement la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux; car l'eau et l'acide carbonique sont les seuls composés qui aient fourni leurs éléments à l'alcool formé.

§ 3.

L'expérience fondamentale qui vient d'être développée avait été précédée par un grand nombre d'autres exécutées sur les formiates préparés par des procédés plus faciles et destinées à fixer les conditions de l'expérience principale. Parmi ces essais, on décrira seulement le suivant, dans lequel la transformation en alcool du gaz oléfiant des formiates a été poussée jusqu'au bout. Cet essai, exécuté sur une proportion de ma-

tité considérable, a été spécialement consacré à étudier la nature et les proportions relatives des produits multiples formés dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur.

I. On a préparé cette fois le formiate de baryte au moyen de l'acide formique produit aux dépens de l'acide oxalique, c'est-à-dire non plus aux dépens de l'oxyde de carbone libre, mais aux dépens de l'oxyde de carbone naissant.

On a saturé 1 kilogramme d'acide formique par du carbonate de baryte, et l'on a fait cristalliser le formiate de baryte; on a mis de côté les dernières eaux mères, afin de prévenir tout soupçon relatif à la pureté du sel, et l'on a opéré seulement sur les 2 kilogrammes de formiate de baryte obtenus en premier lieu.

II. On a distillé en deux fois cette proportion de formiate de baryte, préalablement desséché, en opérant exactement comme il a été dit précédemment; les appareils étaient disposés de la même manière et se composaient :

1°. D'une cornue de grès;

2°. De deux petits flacons vides destinés à recueillir les liquides;

3°. De deux éprouvettes ovoïdes contenant le brome destiné à condenser les carbures;

4°. D'un flacon laveur contenant de la soude;

5°. D'une cuve à eau pour recueillir les gaz.

A la fin de l'expérience, la cornue renferme un mélange de carbonate de baryte et de carbone noir et amorphe, dans la proportion de 1,1 de carbone pour 98,9 de carbonate de baryte.

Les premiers flacons contiennent 50 grammes d'eau chargée d'une faible proportion de substances pyrogénées et environ 1gr,5 d'une huile pesante, insoluble dans l'eau et analogue à celle qui se forme dans la distillation du sucre.

Le brome des deux éprouvettes, dissous dans une lessive de soude employée en excès, abandonne près de 25 grammes de bromures liquides, analogues à la liqueur des Hollandais.

Les gaz recueillis sur la cuve à eau sont un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz des marais; leur proportion relative varie extrêmement d'une

opération à l'autre et jusque dans la durée d'une même opération.

Voici les nombres fournis par l'analyse de deux échantillons recueillis dans deux expériences distinctes, l'un sur le mercure, sans avoir subi de lavage alcalin, l'autre sur l'eau, après avoir été privé de son acide carbonique par les alcalis (1).

Le premier gaz renfermait :

Gaz des marais, C^2H^4	4
Oxyde de carbone	37
Hydrogène	42
Acide carbonique	16
Azote	1
	100

Le second gaz contenait :

Gaz des marais, C^2H^4	11
Oxyde de carbone	39
Hydrogène	50
	100

Ces analyses, et plusieurs autres qu'il serait superflu de transcrire, confirment la formation du gaz des marais dans la distillation des formiates.

III. Les bromures d'hydrogène carbonés ont été l'objet d'une étude particulière. On les a isolés et distillés; on a obtenu à l'aide de deux séries successives de distillations fractionnées :

1°. Un liquide neutre, volatil vers 130 degrés, présentant les propriétés du bromure de gaz oléfiant : c'est le produit principal;

2°. Un liquide neutre, volatil entre 140 et 150 degrés, présentant les propriétés du bromure de propylène : ce liquide est beaucoup moins abondant que le précédent;

3°. Une petite quantité de liquides bromurés, volatils de 150 à 190 degrés, et même de liquides non volatils à cette dernière température, à laquelle le mélange de bromures sur lequel on opère commence à se décomposer.

(1) *Voir* les détails numériques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 91-92.

D'après les expériences relatives à la distillation des acétates, des butyrates, etc., qui seront développées plus loin, il est probable que les derniers liquides bromurés renferment du bromure de butylène, du bromure d'amylène, etc.; mais leur proportion était trop faible pour permettre un examen approfondi.

On a régénéré le gaz oléfiant et le propylène de leurs bromures en chauffant ces derniers composés à 275 degrés avec de l'eau, du cuivre et de l'iodure de potassium.

Voici l'analyse des gaz combustibles fournis par ces deux bromures (1) :

Gaz régénérés du bromure de gaz oléfiant :

Gaz oléfiant, C^4H^4	84,0
Acétène, C^4H^6	4,5
Oxyde de carbone	7,0
Hydrogène	4,5
	100,0

Gaz régénérés du bromure de propylène :

Propylène, C^6H^6	55
Carbure C^6H^8	15
Hydrogène	30
	100

La formation du propylène et celle du gaz oléfiant aux dépens des éléments du formiate de baryte sont établies par les expériences qui précèdent : car ces gaz ont été obtenus en nature à la suite d'une série de transformations définies. On s'est demandé si ces gaz préexistent parmi les produits gazeux de la distillation du formiate de baryte, ou bien si les bromures dont on peut les extraire sont formés par l'action du brome sur les liquides pyrogénés qui se développent dans cette distillation. Comme la presque totalité de ces liquides se trouve condensée dans les deux flacons qui précèdent le brome, il est facile d'éclaircir ce doute par l'expérience directe. Or l'action du

(1) Sur les détails numériques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 94-101.

brome, tant sur les liquides aqueux condensés que sur l'huile empyreumatique qu'ils surnagent, n'a fourni que des traces très-douteuses de composés liquides insolubles dans une dissolution de potasse. Ce ne sont donc pas les liquides pyrogénés qui ont pu donner naissance aux bromures de gaz oléfiant et de propylène, et on est conduit à admettre la préexistence de ces carbures d'hydrogène au sein des produits gazeux de la distillation du formiate de baryte.

IV. Le gaz oléfiant régénéré dans les expériences qui précèdent, a été soumis à une série de réactions définies, de façon à établir avec certitude son identité complète avec le gaz oléfiant ordinaire.

Dans ce but, on l'a agité avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il fût entièrement absorbé et changé en acide éthylsulfurique, puis l'acide a été étendu d'eau avec précaution, de façon à éviter tout dégagement notable de chaleur; on a saturé par du carbonate de baryte, filtré, évaporé au bain-marie, de façon à obtenir de l'éthylsulfate de baryte. Ce sel est défini, entre autres caractères, par sa cristallisation en tables rhomboïdales d'un éclat tout particulier.

Mêlé intimement avec du benzoate de potasse, introduit dans une cornue tubulée et chauffé au bain d'huile entre 200 et 220 degrés, il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé caractéristique.

Cet éther benzoïque, chauffé à 100 degrés, dans un tube scellé, avec une dissolution aqueuse de potasse, s'y est dissous entièrement et s'est décomposé, en régénérant du benzoate de potasse et de l'alcool. Enfin, on a isolé, par une dernière distillation, l'alcool lui-même.

Ainsi le gaz oléfiant, formé au moyen des éléments du formiate de baryte, a pu être changé successivement en acide éthylsulfurique, éthylsulfate de baryte, éther benzoïque et alcool; il possède donc, non-seulement la composition, mais tous les caractères du gaz oléfiant ordinaire.

Cette série d'expériences est une nouvelle démonstration de la formation de l'alcool au moyen d'éléments purement minéraux.

V. Pour caractériser complétement les réactions qui donnent naissance aux carbures d'hydrogène dans la décomposi-

tion du formiate de baryte par la chaleur, on a déterminé les proportions relatives des divers produits de cette distillation. Bien que ces produits varient dans leur nature et dans leur proportion, suivant les conditions de chaque opération, on peut cependant représenter les résultats moyens de l'ensemble des expériences de la manière suivante.

D'après ces résultats moyens, 100 parties de formiate de baryte ont donné :

87,6 carbonate de baryte ;
1,1 carbone ;
2,5 eau ;
1,3 bromures d'hydrogènes carbonés, formés surtout par du gaz oléfiant ;
0,07 huile pesante empyreumatique,

et un mélange gazeux formé de :

Gaz des marais	9
Oxyde de carbone	37
Hydrogène	40
Acide carbonique	14
	100

Ces nombres peuvent se représenter approximativement de la manière suivante :

Les $\frac{4}{9}$ du formiate de baryte se sont décomposés en carbonate de baryte, oxyde de carbone et hydrogène :

$$C^2HBaO^4 = BaO, CO^2 + CO + H;$$

$\frac{1}{4}$ en carbonate de baryte, carbone et eau :

$$C^2HBaO^4 = BaO, CO^2 + C + HO;$$

$\frac{2}{9}$ en carbonate de baryte, acide carbonique et gaz des marais :

$$4C^2HBaO^4 = 4(BaO, CO^2) + C^2O^4 + C^2H^4;$$

$\frac{1}{16}$ en carbonate de baryte, gaz oléfiant ou carbures analogues, acide carbonique et hydrogène :

$$8C^2HBaO^4 = 8(BaO, CO^2) + 2C^2O^4 + 2H^2 + C^4H^4;$$

$\frac{1}{80}$ en carbonate de baryte, huiles pyrogénées insolubles dont la nature n'a pas été déterminée, etc.

Si l'on veut préciser exactement dans quelle proportion s'opère la formation des carbures d'hydrogène, il suffira de rappeler que 60 litres d'oxyde de carbone fournissent environ 3 litres de gaz des marais et un demi-litre de gaz oléfiant : tels sont les nombres obtenus dans l'expérience qui a permis de régénérer ces carbures d'hydrogène au moyen d'éléments minéraux.

SECTION III.

EXPÉRIENCES DIVERSES.

Les expériences qui précèdent sont les seules qui aient donné des résultats démonstratifs; mais ce ne sont pas les seules qui aient été tentées. En effet, dans le but de transformer les composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène, on a d'abord essayé de les décomposer directement, soit à l'aide de l'hydrogène naissant, soit par le moyen de divers agents hydrogénés. On a constamment opéré au rouge sombre ou à une température à peine plus élevée : la décomposition des carbures d'hydrogène interdisait de porter la chaleur à un plus haut degré.

On a tenté les réactions suivantes, toujours avec des matières minérales et en excluant toute substance d'origine organique capable de retenir encore de l'hydrogène combiné au carbone (1).

1°. Action de l'oxyde de carbone sur la chaux sodée;

2° et 3°. Action de l'oxyde de carbone sur le gaz ammoniac en présence du cuivre et du sodium ;

4° et 5°. Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène phosphoré, directement et en présence de la chaux sodée ;

6°. Action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer ;

7° et 8°. Enfin, l'on a fait quelques expériences sur

---

(1) Cette circonstance annule, par exemple, toutes les expériences synthétiques qui pourraient être tentées avec le charbon.

tion du formiate de baryte par la chaleur, on a
proportions relatives des divers produits de ce
Bien que ces produits varient dans leur natur
proportion, suivant les conditions de chaque
peut cependant représenter les résultats moyen
des expériences de la manière suivante.

D'après ces résultats moyens, 100 parties de
ryte ont donné :

87,6 carbonate de baryte ;
1,1 carbone ;
2,5 eau ;
1,3 bromures d'hydrogènes carbonés, forr
du gaz oléfiant ;
0,07 huile pesante empyreumatique,

et un mélange gazeux formé de :

Gaz des marais..................
Oxyde de carbone...............
Hydrogène.....................
Acide carbonique...............

Ces nombres peuvent se représenter appro
la manière suivante :

Les $\frac{4}{9}$ du formiate de baryte se sont décon
nate de baryte, oxyde de carbone et hydrogè

$$C^2HBaO^4 = BaO, CO^2 + CO +$$

$\frac{1}{4}$ en carbonate de baryte, carbone et eau

$$C^2HBaO^4 = BaO, CO^2 + C +$$

$\frac{2}{9}$ en carbonate de baryte, acide ca
marais :

$$4C^2HBaO^4 = 4(BaO, CO^2) + C$$

$\frac{1}{15}$ en carbonate de baryte, gaz olé
logues, acide carbonique et hydrogène :

$$8C^2HBaO^4 = 8(BaO, CO^2) + 2C$$

$\frac{1}{80}$ en carbonate de baryte, huil
dont la nature n'a pas été déterminée

d'autres combinaisons carbonées, telles que le cy
la fonte.

Aucune de ces réactions n'a fourni de résultat
point de vue de la synthèse des carbures d'hyd
pourquoi, malgré l'intérêt qu'elles peuvent off
de la variété des moyens mis en jeu et de la di
l'hydrogène avec le carbone, on ne croit pas u
poser ici avec développement. On trouvera du r
nécessaires dans les *Annales de Chimie et de*
rie, t. LIII, p. 104–117.

---

d
étain,
rfaitem
action pe
a poussé l'
du sulfure d
plomb, le cuivre
incomplète et fr

CHAPITRE II.

TRANSFORMATION DU SULFURE DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

SECTION PREMIÈRE.

SYNTHÈSE DU GAZ DES MARAIS, DU GAZ OLÉFIANT ET DE LA NAPHTALINE.

§ 1.

Les expériences exposées dans le chapitre précédent établissent la formation des carbures d'hydrogène au moyen de l'eau et des composés oxygénés du carbone, par conséquent au moyen des corps simples qui les constituent.

Ce résultat est si important, qu'il a paru utile de le démontrer encore par d'autres voies indépendantes des premières et plus directes, sinon plus décisives.

On a pris le sulfure de carbone pour nouveau point de départ. Ce corps se prête aisément à la formation des carbures d'hydrogène, en raison de la facilité avec laquelle il cède aux réactifs le soufre qu'il renferme ; d'où résulte du carbone naissant, très-apte à s'unir avec l'hydrogène également naissant.

L'emploi du sulfure de carbone dans les expériences de synthèse donne lieu à des résultats concluants, car c'est un composé très-simple, très-bien défini, analogue par sa composition à l'acide carbonique, et susceptible d'être formé de même au moyen des deux éléments qui le constituent. On pourrait cependant objecter que le sulfure de carbone n'a été préparé jusqu'à ce jour que par un seul procédé, la réaction du soufre, non sur le carbone, mais sur le charbon, c'est-à-dire sur une substance complexe, dont la structure particulière, due à son origine organique, influe d'une manière inconnue sur ses

réactions. A cet égard, les résultats obtenus avec le sulfure de carbone n'ont pas tout à fait le même degré de certitude que les résultats obtenus avec l'oxyde de carbone. Malgré cette objection, la certitude des expériences de synthèse réalisées avec le sulfure de carbone ne paraîtra guère diminuée, si l'on réfléchit à la composition simple et au caractère nettement défini de cette substance. Mais il est essentiel d'opérer avec un corps parfaitement pur et exempt de toute trace de matières étrangères. Pour établir ce premier point, on a fait les expériences préliminaires qui vont être indiquées :

Après avoir distillé à une température fixe une proportion de sulfure de carbone suffisante pour toutes les expériences que l'on se proposait de réaliser, on a soumis sa pureté aux épreuves suivantes :

1°. On a distillé ce liquide et vérifié la fixité de son point d'ébullition; puis on a analysé séparément les premières gouttes volatilisées, et les dernières portions demeurées dans la cornue à la fin de la distillation.

100 parties des premières gouttes ont fourni
84,3 de soufre.
100 parties du résidu ont fourni
84,0 de soufre.

Ces nombres se confondent avec ceux qui répondent à la formule théorique du sulfure de carbone, CS^2. En effet, d'après cette formule,

100 parties de sulfure de carbone renferment
84,2 de soufre.

2°. On a chauffé au rouge, à 400 degrés et à 300 degrés, dans des tubes vides d'air, très-résistants et scellés à la lampe, quelques grammes de sulfure de carbone, avec des métaux sulfurables, tels que le plomb, le cuivre, l'étain, le fer, le zinc, le mercure. Ces métaux doivent être parfaitement secs et exempts d'oxydes, si l'on veut prévenir l'action perturbatrice de l'eau et celle de l'oxygène. Tantôt on a poussé l'action des métaux jusqu'à la destruction complète du sulfure de carbone, ce qui n'a pu être réalisé qu'avec le plomb, le cuivre et l'étain; tantôt on s'est borné à une attaque incomplète et fractionnée,

ce qui a pu être exécuté avec les six métaux signalés plus haut. Dans le premier cas, le sulfure de carbone a disparu complétement sans fournir trace d'hydrogène, de gaz ou de substance étrangère (1); dans le second cas, aucun gaz permanent, aucun produit distinct du sulfure de carbone ne s'est développé.

Ainsi, le sulfure de carbone destiné aux expériences présentait tous les caractères d'un composé pur et défini.

Pour le changer en carbures d'hydrogène, on l'a soumis à deux séries d'épreuves : tantôt on a fait réagir un gaz hydrogéné destiné à attaquer à la fois les deux éléments du sulfure de carbone; tantôt on a combiné cette réaction avec celle d'un métal destiné à absorber entièrement le soufre du sulfure de carbone.

Les gaz fournis par la première méthode demeurent mêlés avec la vapeur du sulfure de carbone incomplétement décomposé, ce qui introduit beaucoup de complication et d'incertitude dans les analyses, et ce qui ne permet pas de condenser dans le brome le gaz oléfiant, à l'exclusion de tout autre gaz ou vapeur; aussi ces résultats seront-ils indiqués seulement en dernier lieu, et sans être regardés comme suffisamment démonstratifs.

Mais les gaz formés avec l'intervention d'un métal qui détruit complétement le sulfure de carbone se prêtent avec facilité aux épreuves ordinaires; on peut les soumettre directement à l'analyse, car ils ne renferment que de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène; on peut également enlever à l'aide du brome le gaz oléfiant qu'ils renferment, puis régénérer de son bromure ce gaz oléfiant par les procédés décrits dans le premier chapitre.

D'ailleurs, l'action d'un métal sur le sulfure de carbone a cet avantage de présenter au gaz hydrogéné du carbone mis à nu dans l'état naissant, c'est-à-dire dans l'état le plus favorable à la combinaison. Aussi ce procédé a-t-il fourni du gaz des marais et du gaz oléfiant : l'étude du gaz oléfiant a été poursuivie jusqu'à la régénération des composés alcooliques eux-mêmes.

---

(1) Tous les échantillons de sulfure de carbone du commerce ne résistent pas aussi bien à cette épreuve; la plupart, après leur destruction par un métal, laissent une trace de substance goudronneuse, d'ailleurs presque impondérable.

Après avoir réalisé la synthèse du gaz oléfiant et celle du gaz des marais, on a poussé plus loin les expériences: on a cherché à faire réagir à la température rouge l'un des hydrogènes carbonés précédents, le gaz des marais, sur l'oxyde de carbone, dans la pensée que l'oxygène et une partie de l'hydrogène entrant en combinaison pour former de l'eau, le carbone de l'hydrure s'unirait au carbone de l'oxyde et au reste de l'hydrogène, et formerait un carbure d'hydrogène plus compliqué dans sa constitution. Cette expérience a réussi, et l'on a obtenu une certaine quantité de propylène.

En résumé, le carbone du sulfure de carbone, en s'unissant à l'hydrogène, peut former des carbures d'hydrogène et servir, aussi bien que l'oxyde de carbone, de point de départ à la synthèse des composés organiques.

§ 2.

La transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène s'exécute plus particulièrement par le procédé suivant :

Sur du cuivre ou sur du fer chauffé à la température du rouge sombre, on fait arriver un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré : le métal s'empare à la fois du soufre contenu dans le composé hydrogéné et dans le composé carboné : une partie de l'hydrogène devient libre ; une autre portion s'unit au carbone naissant et forme du gaz des marais, $C^2 H^4$, une proportion sensible de gaz oléfiant, $C^4 H^4$, et une trace de naphtaline, $C^{20} H^8$.

On peut remplacer l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène phosphoré et même par l'eau.

Enfin, la proportion du gaz oléfiant peut être rendue plus considérable en faisant agir sur le fer un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone.

Pour établir avec une certitude plus complète l'existence et l'identité du gaz oléfiant, on l'a transformé en composés alcooliques caractéristiques, c'est-à-dire en éthylsulfate de baryte et en éther benzoïque.

Quant au gaz des marais, il a été isolé par l'action des dissolvants et étudié à l'état de pureté.

Voici le détail des expériences :

1. *Action d'un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone sur le cuivre.*

L'hydrogène sulfuré est dégagé régulièrement par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure de fer préparé par voie sèche; il traverse un flacon laveur, un tube dessiccateur rempli de chlorure de calcium, puis un petit ballon contenant du sulfure de carbone légèrement chauffé. Ce ballon doit être pesé d'avance.

Le mélange du gaz hydrogéné et de la vapeur de sulfure de carbone pénètre ensuite dans un tube de verre vert horizontal, long de $1^m,20$ et du diamètre le plus grand possible.

Ce tube contient de la tournure du cuivre, préalablement grillée, puis réduite par l'hydrogène pur dans le tube lui-même, lequel demeure rempli de gaz hydrogène. On le porte au rouge sombre avec précaution, en évitant soigneusement d'échauffer les bouchons, puis on y fait pénétrer le mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré : le cuivre noircit et se sulfure peu à peu. On doit maintenir le tube à une température aussi basse que possible, afin de ne pas détruire les carbures d'hydrogène, tout en arrêtant complétement le soufre contenu dans les gaz. Pour plus de sécurité à cet égard, on fait suivre le tube principal d'un second tube de verre vert, long de 25 à 30 centimètres, large de 1 à 2 centimètres, rempli également de tournure de cuivre et chauffé de la même manière.

A l'extrémité de ce dernier tube par laquelle les gaz se dégagent, on adapte :

1°. Un petit flacon vide et refroidi;

2°. Un flacon laveur rempli d'une dissolution d'acétate de plomb;

3°. Une éprouvette à pied, en forme d'œuf, contenant 15 à 20 grammes de brome placé sous une couche d'eau : ce brome est destiné à condenser le gaz oléfiant;

4°. Un flacon laveur contenant une lessive de soude assez concentrée.

Puis on recueille les gaz sur la cuve à eau.

La direction régulière de l'expérience demande quelque exercice. Voici à quels signes on en reconnaît le terme :

Au moment où la surface du cuivre contenu dans le gros tube se trouve entièrement sulfurée jusqu'au voisinage des bouchons, le cuivre contenu dans le petit tube consécutif commence à noircir; on détache aussitôt le flacon qui dégage l'hydrogène sulfuré et on pèse le ballon qui contient le sulfure de carbone : la perte de poids qu'il a éprouvée indiqué sensiblement la proportion de sulfure de carbone mise en jeu durant l'expérience.

Si l'on prolonge le courant gazeux une minute de plus, les bulles qui traversent le flacon d'acétate de plomb déterminent bientôt une coloration brune au point où elles se dégagent; au delà de ce terme, la vapeur du sulfure de carbone traverse le flacon, va se condenser dans le brome, finit même par demeurer mélangée avec le gaz des marais recueilli sur la cuve à eau, ce qui trouble tous les résultats. Mais il est facile de prévenir cet accident, si l'on arrête l'expérience au moment qui a été précisé tout à l'heure.

Reste à examiner les produits formés.

Le cuivre contenu dans le tube a retenu le soufre et une partie du carbone; il est transformé à sa surface en sulfure de cuivre : dissous dans l'eau régale, il fournit du carbone amorphe et sans éclat.

Dans le petit flacon qui suit les tubes échauffés, se sont condensées quelques paillettes cristallines de naphtaline, et une trace d'huile empyreumatique, douée d'une odeur fétide et goudronneuse.

Si l'on dissout le brome de l'éprouvette ovoïde dans une lessive de soude, on obtient en proportion notable un liquide neutre, pesant, insoluble dans l'eau, présentant les caractères de la liqueur des Hollandais bromée. On y reviendra.

Quant aux gaz recueillis sur la cuve à eau, voici la composition de plusieurs échantillons recueillis dans des conditions diverses :

I. Gaz recueilli au milieu du cours d'une opération, l'hydrogène sulfuré se trouvant en excès par rapport au sulfure de carbone :

Gaz des marais, C^2H^4....	16	Rapport 1 : 5.
Hydrogène.............	84	
	100	

II. Premières bulles de gaz recueillies au commencement de l'expérience précédente (ce gaz est mélangé avec l'air des appareils) :

Gaz des marais, C^2H^4..	10,2	Rapport 1 : 3.
Hydrogène..........	30,6	
Azote...............	50,5	
Oxygène............	8,7	
	100,0	

III. Gaz recueilli au commencement d'une autre expérience :

Gaz des marais, C^2H^4..	20,0	Rapport 2 : 7.
Hydrogène	70,7	
Azote...............	7,3	
Oxygène............	2,0	
	100,0	

IV. Gaz recueilli dans une autre expérience, le sulfure de carbone se trouvant en excès par rapport à l'hydrogène sulfuré :

Gaz des marais, C^2H^4....	20	Rapport 1 : 4.
Hydrogène.............	80	
	100	

Pour contrôler ces résultats par une autre voie, on a mélangé l'un des gaz précédents avec 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume de chlore, et on a laissé la réaction se commencer dans l'obscurité, se continuer à la lumière diffuse et se terminer à la lumière solaire réfléchie irrégulièrement sur un mur. On a obtenu du perchlorure de carbone, C^2Cl^4, liquide chloré qui correspond au gaz des marais.

2. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer.*

Les appareils sont les mêmes que ceux qui ont été décrits tout à l'heure. Le fer a été de même calciné, puis réduit dans un courant d'hydrogène.

Les résultats sont de tous points analogues aux précédents.

Il suffira de donner la composition de l'un des gaz recueillis :

Gaz des marais, C^2H^4..	23,5	Rapport 1 : 3.
Hydrogène..........	76,5	

3. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène phosphoré sur le cuivre.*

Un flacon tritubulé contient du phosphure de calcium; il est suivi d'un flacon laveur, d'un vase dessiccateur rempli de chaux vive; puis vient un petit ballon contenant du sulfure de carbone, et le reste de l'appareil est disposé comme ci-dessus. On le remplit entièrement d'hydrogène pur, puis on verse de l'eau sur le phosphure de calcium par l'une des tubulures du flacon qui renferme cette substance. L'hydrogène phosphoré se dégage, se dessèche, se sature de sulfure de carbone et arrive sur le cuivre métallique : tout le reste de l'opération se conduit comme avec l'hydrogène sulfuré.

Les résultats sont de tous points analogues aux précédents. On reviendra sur le bromure de gaz oléfiant formé dans ces conditions.

Voici la composition de l'un des gaz recueillis sur la cuve à eau :

Gaz des marais, C^2H^4...	19	Rapport 1 : 4.
Hydrogène............	81	
	100	

4. *Action d'un mélange de sulfure de carbone et de vapeur d'eau sur le fer.*

La vapeur du sulfure de carbone porté à l'ébullition dans un ballon entraîne la vapeur d'eau maintenue un peu au-dessous de 100 degrés dans une cornue : le reste de l'appareil est disposé comme ci-dessus.

Le brome renferme une trace d'un composé neutre et liquide. Le gaz obtenu, privé d'oxyde de carbone, contenait :

Gaz des marais, C^2H^4.	6
Hydrogène..........	92
Azote	2
	100

Les expériences qui précèdent établissent la transformation du sulfure de carbone en gaz des marais, c'est-à-dire la production d'un carbure d'hydrogène analogue au sulfure de carbone par le rapport qui existe entre ses éléments. En effet, dans des volumes égaux de gaz des marais, C^2H^4, et de sulfure de carbone, C^2S^4, se trouvent les mêmes poids de carbone, et des poids respectifs d'hydrogène et de soufre proportionnels aux nombres 1 et 16, c'est-à-dire aux équivalents du soufre et du carbone.

Toutefois, tout le carbone du sulfure, tout l'hydrogène du gaz hydrogéné, n'entrent pas en combinaison; car on retrouve une partie du carbone fixée sur le cuivre, et une partie de l'hydrogène à l'état libre et mélangée avec le gaz des marais. Ce partage des éléments suivant plusieurs modes distincts de décompositions simultanées se présente dans presque toutes les réactions de la chimie organique; dans le cas présent, il atteste la faiblesse des affinités qui unissent le carbone avec l'hydrogène, et la facilité avec laquelle ces éléments, même à l'état naissant, au lieu de se combiner l'un avec l'autre, demeurent dissociés.

5. *Action d'un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone sur le fer.*

Le gaz des marais n'est point le seul composé qui prenne naissance dans la réaction simultanée du sulfure de carbone et d'un gaz hydrogéné sur les métaux; le gaz oléfiant se forme en même temps, comme on le démontrera plus loin. Mais cette dernière formation n'est pas très-considérable; aussi a-t-on cherché à l'augmenter par divers artifices.

On a pensé que cet objet pourrait être atteint plus aisément en substituant à l'emploi d'un seul composé carboné, très-propre à produire un carbure peu condensé, tel que le gaz des marais, l'emploi simultané de deux composés carbonés, plus aptes peut-être à former le gaz oléfiant, qui renferme deux fois autant de carbone sous le même volume. En effet, le procédé qui a fourni les meilleurs résultats consiste à ajouter au mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré un autre gaz carboné, l'oxyde de carbone, et à faire agir

[illegible] fer métallique. Dans ces conditions, l'affinité du [illegible] avec celle de l'hydrogène, et le carbone naissant [illegible] son origine à la fois de deux sources différentes, à [illegible] du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone : dès [illegible] entrer dans une combinaison d'un ordre plus [illegible]

[illegible] gaz oléfiant, plus condensé que le gaz des marais, [illegible] plus grande abondance par l'emploi simultané [illegible] composés carbonés. Dans ces conditions, le bromure [illegible] formé peut renfermer jusqu'au seizième du [illegible] dans le sulfure de carbone décomposé. Cette [illegible] des plus importantes, va être décrite avec [illegible]

[illegible] appareils :

[illegible] tritubulé arrivent, d'une part, un courant [illegible] sulfuré, d'autre part, un courant d'oxyde de carbone [illegible] gaz s'y mélangent, se dessèchent ensemble [illegible] de calcium, traversent un ballon contenant du [illegible] qui se vaporise dans le courant gazeux; [illegible] corps est ensuite dirigé sur du fer métallique [illegible] au rouge sombre; de là, les gaz passent dans des [illegible] puis sur la cuve à eau.

[illegible] sulfuré est produit par l'action de l'acide sulfurique [illegible] sur 1 kilogramme de sulfure de fer préparé par [illegible] se purifie dans un flacon laveur.

[illegible] de carbone, préparé par voie minérale, a été dissous [illegible] dans une solution chlorhydrique de protochlorure [illegible] : il suffit de placer dans un ballon 4 à 5 litres de [illegible] liqueur saturée et de la chauffer doucement, pour en dégager [illegible] de carbone avec une régularité parfaite. Le gaz se lave dans l'eau, puis dans une éprouvette ovoïde contenant du [illegible] sous une couche d'eau, enfin dans un flacon contenant [illegible] lessive de soude concentrée.

Le fer métallique destiné à décomposer les gaz est contenu dans un cylindre de cuivre rouge, terminé par deux bases hémisphériques, épais de 1 centimètre et dont la capacité est supérieure à 1 litre; deux longs tubes de cuivre rouge sont soudés au centre des deux bases hémisphériques, et permettent le libre passage des gaz à travers le cylindre. Cet appareil

est le seul qui ait satisfait complétement aux conditions suivantes, exigées par la nature de l'expérience, et qui pourront donner une idée de sa difficulté :

1°. Il faut une capacité intérieure considérable pour permettre d'agir sur des poids de matière un peu notables;

2°. Une forme allongée pour donner aux réactions le temps de se compléter.

3°. Il est nécessaire de fermer le vase par des bouchons de liége fin, seuls propres à retenir, sans l'emploi d'aucun lut ou substance organique, des gaz qui s'écoulent sous une pression considérable. De plus, ces bouchons doivent être maintenus à une température voisine de zéro dans toute leur étendue pour prévenir leur altération.

Les deux conditions précédentes déterminent la forme du vase.

4°. Il est nécessaire de soumettre le vase dans ses divers points à des températures extrêmement variables, depuis le rouge jusqu'à zéro.

Cette condition suffit pour exclure tous les vases de porcelaine ou de terre; car un tel vase, pour peu qu'il ait un volume notable et une forme compliquée, ne résiste pas aux variations brusques de température : d'ailleurs, les vases de terre sont trop poreux pour des expériences de ce genre. Il est donc nécessaire d'employer des vases métalliques.

Les métaux fusibles au-dessous du rouge étant exclus, il reste le fer ou le cuivre. Mais il serait très-difficile de fabriquer un cylindre de fer creux, terminé par deux bouts soudés chacun à un tube étroit du même métal, surtout si le système devait être imperméable aux gaz dans toutes ses parties, même à la température rouge. Reste le cuivre rouge, plus malléable, plus facile à travailler et à souder.

Les détails qui précèdent montrent quelles difficultés rencontre le chimiste dans la nature des vases qu'il emploie, toutes les fois qu'il s'écarte des conditions communes de l'expérimentation.

Dans le cylindre de cuivre rouge qui vient d'être décrit, on a introduit de la tournure de fer en aussi grande quantité qu'il a été possible. Cette tournure avait été au préalable lavée à grande eau, triée, puis calcinée pour détruire toute matière

organique. On l'a chauffée au rouge dans le cylindre même, disposé horizontalement, et l'on a fait passer un courant d'hydrogène pur, de façon à réduire tout le fer à l'état métallique : ce résultat n'a pu être atteint qu'au bout de trois jours.

Pendant cette réduction, aussi bien que plus tard, on refroidit à l'aide d'un courant continu d'eau froide les tubes qui terminent le cylindre de part et d'autre ; ceci a pour but d'éviter toute altération des bouchons.

Quand la réduction du fer est terminée, on fait pénétrer dans le cylindre chauffé au rouge sombre le mélange d'oxyde de carbone, de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré ; on fait marcher les gaz avec régularité, et l'on arrête l'expérience au moment où du cuivre chauffé dans un tube de verre vert horizontal, qui suit le cylindre métallique, commence à être attaqué par les gaz sulfurés.

Les gaz, après s'être désulfurés dans le cylindre et avoir traversé le tube de verre qui le suit, arrivent dans un petit flacon refroidi, puis dans un flacon laveur contenant une dissolution d'acétate de plomb, laquelle sert de témoin : de là, ils barbotent dans le brome que renferme une éprouvette à pied de forme ovoïde; ils se lavent dans un flacon contenant une lessive de soude et sont recueillis sur la cuve à eau.

En raison des expériences qui précèdent, on a jugé inutile d'analyser les gaz recueillis sur la cuve à eau ; mais on s'est particulièrement attaché à l'étude du bromure de gaz oléfiant. On l'a isolé et on a régénéré à l'état libre le carbure d'hydrogène qui l'avait formé.

On isole le bromure en dissolvant l'excès de brome dans une lessive de soude moyennement concentrée et enlevant avec un tube de verre effilé le liquide neutre et pesant, insoluble dans la liqueur aqueuse. On réunit les produits de plusieurs opérations et on les distille avec précaution; le bromure distille en majeure partie vers 125 à 130 degrés; dans la cornue reste une très-petite quantité d'un composé bromé qui paraît renfermer un dérivé de la naphtaline.

Le bromure isolé a été chauffé à 275 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, avec de l'eau, du cuivre et de l'iodure de potassium, conformément à la méthode décrite plus haut (p. 19) pour régénérer le gaz oléfiant.

I. Voici la composition des gaz régénérés (1) :

Gaz oléfiant, C^4H^4	90
Acétène, C^4H^6..................	5
Acide carbonique	2
Azote...................... ..	3
	100

II. Autre expérience :

Gaz oléfiant, C^4H^4	54
Acétène, C^4H^6..................	18
Acide carbonique...............	19
Azote	9
	100

III. Gaz régénérés du bromure obtenu au moyen des produits de la réaction de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone sur le cuivre; privés d'acide carbonique par la potasse :

Gaz oléfiant, C^4H^4...............	36
Acétène, C^4H^6..................	2
Azote	5
	43

IV. Gaz régénérés du bromure obtenu au moyen du produit de la réaction de l'hydrogène phosphoré et du sulfure de carbone sur le cuivre; privés d'acide carbonique par la potasse :

Gaz oléfiant, C^4H^4	84
Acétène, C^4H^6..................	12
Azote.........................	4
	100

Les résultats précédents établissent la formation du gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone : une portion notable du

(1) Pour les détails numériques, *voir* les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 133-139.

sulfure concourt à cette formation. Il a été dit que la proportion du carbone contenu dans le gaz oléfiant peut s'élever jusqu'au seizième du carbone contenu dans le sulfure de carbone : c'est-à-dire que 32 litres de vapeur de sulfure de carbone peuvent fournir 1 litre de gaz oléfiant.

La proportion du carbone qui concourt à la formation du gaz des marais est beaucoup plus considérable, car 8 litres de vapeur de sulfure de carbone ont fourni plus de 1 litre de gaz des marais.

Après avoir établi par les analyses eudiométriques la formation du gaz des marais et celle du gaz oléfiant, on a cru devoir contrôler par de nouvelles épreuves ces premiers résultats, déjà décisifs par eux-mêmes. Dans ce but, on a isolé le gaz des marais de tous les gaz étrangers auxquels il est mélangé dans ces réactions, et l'on a transformé le gaz oléfiant en composés volatils et cristallisés parfaitement définis. Ces nouvelles expériences vont être exposées.

Pour isoler le gaz des marais de son mélange avec l'hydrogène, il suffit d'agiter avec de l'alcool absolu, préalablement bouilli, un litre du gaz obtenu dans la réaction du cuivre sur un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré. Ce gaz avait été lavé dans du brome. Après une agitation suffisamment prolongée pour saturer l'alcool sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on a rempli exactement un petit ballon avec ce liquide et on l'a porté à l'ébullition. On a employé les précautions ordinaires pour isoler le gaz dégagé, du liquide qui se volatilisait en même temps; on a lavé ce gaz avec de l'acide sulfurique concentré pour enlever les vapeurs d'alcool, puis on l'a analysé : 1 volume de ce gaz a fourni exactement 1 volume d'acide carbonique, en absorbant 2 volumes d'oxygène.

Ces nombres répondent à la composition du gaz des marais pur, dont la formation se trouve ainsi tout à fait établie.

On démontre l'identité complète du gaz oléfiant préparé au moyen du sulfure de carbone avec le gaz oléfiant ordinaire, en changeant le premier gaz en composés alcooliques caractéristiques. On a opéré sur les gaz régénérés du bromure obtenu dans la réaction d'un mélange de sulfure de car-

bone, d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré sur le fer métallique. Ces gaz ont été traités par l'acide sulfurique concentré : l'absorption du gaz oléfiant s'est effectuée avec les caractères ordinaires, c'est-à-dire d'une manière lente et graduelle, et avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. Quand elle a été terminée, on a étendu d'eau l'acide éthylsulfurique formé, on a saturé par du carbonate de baryte, filtré et évaporé au bain-marie.

On a obtenu de beaux cristaux d'éthylsulfate de baryte.

Ce sel a été chauffé au bain d'huile avec du benzoate de potasse; il a fourni de l'éther benzoïque, c'est-à-dire un nouveau composé défini et caractéristique.

L'ensemble des expériences précédentes fournit donc une nouvelle méthode pour réaliser expérimentalement la synthèse du gaz des marais, celle du gaz oléfiant et celle de l'alcool au moyen des corps simples qui les constituent.

SECTION II.

EXPÉRIENCES DIVERSES.

On a encore poursuivi le même but par les procédés suivants :

1°. On a fait agir au rouge naissant un gaz hydrogéné sur le sulfure de carbone, sans faire intervenir d'autre substance chimiquement active : on a opéré avec l'hydrogène, le gaz chlorhydrique, le gaz iodhydrique, le gaz ammoniac et l'hydrogène arséniqué.

2°. On a cherché à décomposer le sulfure de carbone par l'hydrogène naissant développé à la température de 275 degrés dans la réaction de l'eau sur les métaux : le zinc seul et en présence de la potasse, le cuivre seul et en présence de l'iodure de potassium, ont été éprouvés tour à tour.

3°. Dans la pensée que les composés bromurés seraient plus faciles à hydrogéner que les composés sulfurés, on a fait

[illegible] d'un sulfoxybromure de carbone [illegible] dans la réaction du brome sur le sul- [illegible] de l'eau.

[illegible] moins démonstratifs que les précé- [illegible] pas sans intérêt, et achève de mettre [illegible] des affinités qui concourent à l'union [illegible]. On le trouvera exposé dans les [illegible] de Physique, 3e série, t. LIII, p. 141-148.

SECTION III.

[illegible] DU GAZ DES MARAIS EN PROPYLÈNE.

Le gaz des marais est le plus simple des carbures d'hydrogène et le moins condensé : car 1 litre de ce gaz renferme seulement un demi-gramme de carbone, tandis que tous les autres gaz hydrocarbonés connus renferment dans 1 litre au moins 1 gramme de carbone. Aussi la synthèse du gaz des marais n'est-elle que le premier pas dans la synthèse des carbures d'hydrogène. On peut aller plus loin en soumettant le gaz des marais lui-même à diverses réactions : les unes reposent sur la formation intermédiaire de nouveaux composés liquides, tels que l'alcool méthylique; elles seront développées dans le second Livre; les autres résultent de l'action directe que plusieurs corps gazeux exercent sur le gaz des marais. En voici le principe : le gaz des marais n'est pas seulement le moins riche en carbone de tous les gaz hydrocarbonés, mais son hydrogène est à son carbone dans un rapport plus grand que dans tout autre gaz; c'est ce qu'indique son ancien nom d'hydrogène protocarboné et sa formule, C^2H^4, d'après laquelle l'hydrogène forme un quart du poids du gaz des marais. Si donc on enlève au gaz des marais une portion de cet hydrogène, à l'aide d'actions suffisamment ménagées, on pourra concevoir l'espérance d'obtenir quelques-uns des autres carbures d'hydrogène, tous plus riches en carbone et plus condensés.

On a cherché à enlever cette portion d'hydrogène en mettant à profit l'affinité de diverses substances, telles que l'oxygène et le chlore employés en quantité insuffisante, avec le concours de l'étincelle électrique ou de la lumière solaire; telles encore que le brome, l'iode, l'acide carbonique, etc., à la température rouge. Aucun de ces essais n'a donné de résultats décisifs; mais on a été plus heureux en faisant réagir le gaz des marais et l'oxyde de carbone : ces deux gaz, dirigés ensemble à travers un tube de verre vert chauffé au rouge sombre et rempli de pierre ponce, ont fourni une petite quantité de propylène, C^6H^6. Cette formation paraît due à la réaction de 2 volumes de gaz des marais sur 1 volume d'oxyde de carbone (1) :

$$2\,C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + 2\,HO.$$

Voici les détails de l'expérience, qui a été reproduite plusieurs fois :

L'oxyde de carbone est dégagé par la chaleur de sa dissolution dans le protochlorure de cuivre acide, lavé dans l'eau, puis dans deux éprouvettes successives contenant du brome; ensuite il se mêle avec le gaz des marais dans un flacon tritubulé.

Le gaz des marais est produit par la distillation d'un mélange d'acétate de soude fondu et de chaux sodée, lavé dans l'eau, puis dans deux éprouvettes successives contenant du brome sous une couche d'eau; enfin il se mêle avec l'oxyde de carbone dans le flacon tritubulé. Les deux gaz traversent ensemble une nouvelle éprouvette contenant du brome, puis une lessive de soude concentrée, et ils arrivent dans un tube de verre vert horizontal, long de $1^m,20$, large de 2 centimètres et rempli de fragments de pierre ponce.

Ce tube est chauffé au rouge sombre. Au bout se trouvent un petit flacon refroidi, un flacon laveur plein d'eau, une

(1) On a été conduit à tenter cette expérience en raison des résultats annoncés par M. Dusart relativement à la formation du propylène dans la distillation d'un mélange d'oxalate et d'acétate. L'oxalate fournit de l'oxyde de carbone; l'acétate du gaz des marais. M. Dusart avait attribué cette formation à la réduction de l'acétone, $C^6H^6O^2$, par l'oxyde de carbone. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 339; 1855.)

[illegible] une couche
[illegible] de soude. On
[illegible]

[illegible] comme dans une les-
[illegible] quantité d'un bromure
[illegible] liqueur des Hollandais
[illegible] abondant pour être rec-
[illegible] degrés, avec du cuivre,
[illegible] dans un tube scellé à la

[illegible] régénéré :

[illegible]	72
[illegible]	16
[illegible]	4
[illegible]	8
	100

[illegible] propylène dans les conditions qui précè-
[illegible] expérience : mais l'origine réelle de ce gaz
[illegible] objection qu'il importe de ne pas dissimuler :
[illegible] qui a servi à le former n'a pas été produit
[illegible] minérales, mais par la distillation de l'acé-
[illegible] en présence d'un excès d'alcali. Or le gaz des
[illegible] pas le seul corps qui prenne naissance dans la
[illegible] des acétates : il se forme en même temps des car-
[illegible] gazeux et absorbables par le brome, de
[illegible] et divers liquides empyreumatiques. Ces produits
[illegible] à la formation du propylène ? Ce gaz ne
[illegible] pas préexister mélangé avec le gaz des marais,
[illegible] former dans la réaction de ce gaz sur l'oxyde de
[illegible]

Sans regarder cette objection comme absolument réfutée, on peut toutefois remarquer que les expériences citées tout à l'heure ont été faites dans les conditions les plus propres à éliminer tout produit étranger au gaz des marais ; car ce gaz se lavait à trois reprises successives dans des éprouvettes contenant du brome, et il n'a laissé dans la dernière absolument aucune trace de bromures liquides insolubles dans les alcalis. D'ailleurs l'action du brome arrête et détruit, non-seule-

ment les gaz étrangers, mais aussi toutes les vapeurs empyreumatiques. Enfin, l'expérience a été reproduite à blanc avec le même appareil; on a supprimé le dégagement d'oxyde de carbone, et il ne s'est produit, au delà du tube de verre vert, aucune trace de bromure de propylène ou d'un bromure analogue.

Aussi peut-on admettre, sinon avec certitude, du moins avec une grande probabilité, que le propylène se forme dans la réaction du gaz des marais sur l'oxyde de carbone.

CHAPITRE III.

TRANSFORMATION DES CHLORURES DE CARBONE EN CARBURES D'HYDROGÈNE.

SYNTHÈSE DU GAZ DES MARAIS, DU GAZ OLÉFIANT ET DE LA NAPHTALINE.

Les composés que le carbone forme avec les corps simples présentent une physionomie particulière et se distinguent des autres composés par la plupart de leurs propriétés. Ces différences sont déjà sensibles dans les oxydes du carbone, qui peuvent cependant être rapprochés à juste titre des oxydes formés par les autres métalloïdes. Elles sont plus accusées dans le sulfure de carbone, si analogue aux composés éthérés par ses propriétés physiques, bien que ses aptitudes chimiques l'assimilent aux autres sulfacides. Mais les dissemblances deviennent surtout frappantes dans l'étude des chlorures de carbone. En effet, les chlorures formés par les autres métalloïdes sont presque tous de nature acide ou susceptibles de donner naissance à des acides en se décomposant au contact de l'eau : ce liquide les dissout ou les détruit avec une grande énergie. Au contraire, les chlorures de carbone sont des corps insolubles dans l'eau et parfaitement neutres vis-à-vis des réactifs acides ou alcalins.

En un mot, ces chlorures possèdent au plus haut degré les propriétés des éthers, c'est-à-dire des composés les plus caractéristiques de la chimie organique et les moins analogues aux composés formés par l'union réciproque des divers corps simples, à l'exception du carbone.

Ces propriétés spéciales des chlorures de carbone qui rappellent déjà celles des carbures d'hydrogène, coïncident avec une difficulté plus marquée dans l'union du chlore avec le carbone, avec une stabilité moindre, avec une variété plus

...ude dans les produits de cette combinaison. Tandis que le carbone s'unit directement avec le soufre et avec l'oxygène, et que les composés formés résistent à l'influence de températures extrêmement élevées, le carbone et le chlore ne se combinent pas directement, et la chaleur rouge suffit pour détruire toutes leurs combinaisons.

Aussi, les chlorures de carbone, formés d'abord au moyen des carbures d'hydrogène, n'ont pu être obtenus par voie minérale que dans ces dernières années : c'est M. Kolbe qui a réussi le premier à produire les chlorures de carbone en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone (1). Sans développer ici cette belle réaction, il suffira de dire qu'elle peut donner naissance, suivant les circonstances, à quatre chlorures de carbone distincts, à savoir :

Le perchlorure, C^2Cl^4;

Le sesquichlorure, C^4Cl^6;

Le protochlorure, C^4Cl^4;

Et le chlorure de Julin, représenté jusqu'ici par la formule C^4Cl^2, mais auquel les expériences qui vont suivre paraissent assigner la formule $C^{20}Cl^{10}$.

Ce sont ces chlorures qu'il s'agit de changer en carbures d'hydrogène, pour établir par une troisième voie la synthèse de ces carbures.

Les affinités puissantes du chlore rendent facile cette transformation. En effet, il suffit de faire agir sur les chlorures de carbone l'hydrogène libre à la température du rouge sombre, pour en séparer le chlore sous forme d'acide chlorhydrique; une portion du carbone demeure libre, une autre portion s'unit à l'hydrogène et forme des carbures d'hydrogène correspondants aux chlorures décomposés.

L'expérience s'exécute en vaporisant la substance chlorée dans un courant d'hydrogène convenablement réglé et dirigeant le mélange à travers un tube de verre vert rempli de pierre ponce et chauffé à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge vif, selon les circonstances. Au sortir du tube, les gaz traversent un flacon refroidi, un second flacon

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 146; 1845.

[illegible] oïde contenant du brome, un [illegible] à soude, et ils sont recueillis sur

[illegible] perchlorure de carbone, C^2Cl^4, le [illegible], et le protochlorure de car- [illegible] une proportion considérable de gaz [illegible] quantité du gaz des marais, [illegible] produit de la naphtaline, $C^{20}H^8$. [illegible] :

[illegible] recueillis sur la cuve à eau, après [illegible].

[illegible] dans l'action de l'hydrogène sur [illegible] contiennent :

[illegible] C^2H^4	2
[illegible]	98
	100

[illegible] obtenu dans la décomposition du ses- [illegible] par l'hydrogène contiennent :

[illegible] C^2H^4	5
[illegible]	95
	100

[illegible] régénérés des bromures obtenus au [illegible] dans la réaction des chlorures de car- [illegible]

[illegible] s'opère en chauffant les bromures à [illegible] du cuivre et de l'iodure de potas- [illegible] scellés à la lampe.

[illegible] au perchlorure de carbone :

[illegible] C^2H^4	80
[illegible] C^2H^6	15
[illegible]	5
	100

[illegible] de ces analyses, *Annales de Chimie et de Phy-* [illegible]

Gaz correspondant au sesquichlorure de carbone :

Gaz oléfiant, C^4H^4	24,0
Acétène, C^4H^6	2,3
Hydrogène	2,3
Oxyde de carbone	1,3
Azote	10,0
	39,9

Gaz correspondant au protochlorure de carbone :

Gaz oléfiant, C^4H^4	77,0
Acétène, C^4H^6	3,5
Hydrogène	3,5
Oxyde de carbone	14,0
Azote	2,0
	100,0

Ainsi, les trois chlorures de carbone précédents, décomposés par l'hydrogène, reproduisent du gaz des marais et du gaz oléfiant.

On peut admettre que le gaz des marais, C^2H^4, résulte d'une substitution directe du chlore par l'hydrogène dans le perchlorure de carbone, C^2H^4 :

$$C^2Cl^4 + 8H = C^2H^4 + 4HCl,$$

tandis qu'il est produit par une décomposition secondaire dans le cas du sesquichlorure de carbone.

Au contraire, le gaz oléfiant, C^4H^4, paraît formé par substitution directe aux dépens du protochlorure de carbone, C^4Cl^4,

$$C^4Cl^4 + 8H = C^4H^4 + 4HCl$$

et du sesquichlorure, C^4Cl^6 :

$$C^4Cl^6 + 10H = C^4H^4 + 6HCl.$$

Dans le cas du perchlorure, le gaz oléfiant semble tirer son origine de la décomposition bien connue en vertu de laquelle ce perchlorure chauffé au rouge se sépare en chlore et en protochlorure :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^4 + 4Cl;$$

mais ces explications ne changent rien au sens général du phénomène.

On a cherché à l'étendre au dernier des chlorures de carbone signalés plus haut, c'est-à-dire au chlorure de Julin.

III. *Naphtaline.* — Le chlorure de Julin, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, a produit une grande quantité d'un corps cristallisé, présentant les caractères de la naphtaline, $C^{20}H^{8}$; aucun carbure gazeux ne s'est formé simultanément en proportion sensible. Cette régénération de la naphtaline ne s'opère bien qu'au rouge vif. A une température plus basse, une partie du composé chloré traverse les tubes sans s'altérer.

Par cette aptitude à former de la naphtaline, aussi bien que par son odeur et par sa fixité relative, le chlorure de Julin paraît devoir être éloigné de la série du gaz oléfiant à laquelle on l'a réuni jusqu'à présent, et rapproché de la naphtaline. C'est probablement un chlorure de naphtaline perchloré, $C^{20}Cl^{10} = C^{20}Cl^{8} + Cl^{2}$:

$$C^{20}Cl^{10} + H^{18} = C^{20}H^{8} + 10\,HCl.$$

Ces rapprochements entre la naphtaline et le chlorure de Julin sont fort curieux, surtout si l'on tient compte de l'origine du chlorure de Julin. Ce corps, en effet, doué d'une grande stabilité, paraît être l'un des produits ultimes de la décomposition des chlorures de carbone, à peu près comme la naphtaline est l'un des produits ultimes de la décomposition des hydrures de carbone. Cette conclusion s'accorde avec les idées de substitution qui impliquent une certaine analogie de groupement entre les deux séries de composés.

Quoi qu'il en soit, le chlorure de Julin, le perchlorure, le sesquichlorure et le protochlorure de carbone employés dans les expériences ci-dessus, avaient été préparés au moyen du chlore et du sulfure de carbone. Les résultats précédents fournissent donc un nouveau moyen pour préparer le gaz oléfiant, le gaz des marais et la naphtaline au moyen des corps simples qui les constituent.

CHAPITRE IV.

FORMATION DE CARBURES D'HYDROGÈNE PLUS COMPLIQUÉS PAR L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACÉTATES ET SUR LES BUTYRATES.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

La synthèse des carbures d'hydrogène les plus simples, tels que le gaz des marais, le gaz oléfiant et le propylène, est établie par les expériences exécutées sur les combinaisons binaires du carbone : oxyde, sulfure et chlorures. Pour s'élever à la formation de carbures d'hydrogène plus compliqués que les précédents, on va recourir, non plus aux composés binaires du carbone eux-mêmes, mais aux carbures d'hydrogène auxquels ils ont donné naissance, et tout d'abord au gaz oléfiant.

On a vu comment, avec le gaz oléfiant préparé au moyen d'éléments minéraux, on peut former l'alcool ordinaire. Or, chacun sait avec quelle facilité, sous l'influence de l'oxygène, les liquides alcooliques se changent en vinaigre, c'est-à-dire en acide acétique. La synthèse du gaz oléfiant implique donc celle de l'alcool ordinaire et celle de l'acide acétique, et il est permis de prendre cet acide acétique pour nouveau point de départ de la synthèse des autres composés organiques.

Voici quelles idées ont déterminé le choix de cette nouvelle base d'expérimentation :

L'acide acétique est extrêmement analogue à l'acide formique par ses propriétés physiques et chimiques; seulement il est plus riche en carbone et en hydrogène, moins riche en oxygène : par conséquent il doit mieux se prêter à la formation des composés hydrocarbonés. On peut donc concevoir l'espérance de réaliser cette dernière formation en plaçant l'a-

cide acétique dans les mêmes conditions où l'acide formique a fourni des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire en le distillant en présence d'un alcali propre à retenir l'oxygène sous forme d'acide carbonique : le carbone et l'hydrogène excédants tendront à demeurer combinés. Et, par le fait, c'est ainsi que les chimistes préparent le gaz des marais. Cependant, comme le gaz des marais, C^2H^4, présente une composition plus simple que celle de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, sa formation au moyen des acétates n'est pas une synthèse, mais une analyse.

Mais on va établir qu'en même temps que ce gaz, et comme produits secondaires formés dans la même réaction, prennent naissance des carbures d'hydrogène plus condensés que le gaz des marais et notamment le gaz oléfiant, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, le butylène, C^8H^8, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, etc., carbures caractérisés par une composition commune sous des condensations différentes.

Ces curieux phénomènes ont été signalés plus haut, dans la distillation du formiate de baryte (p. 20 et 24) : ils ont donné naissance au gaz oléfiant, au propylène et probablement à des carbures encore plus compliqués. Ils se manifestent avec plus d'intensité dans la distillation sèche des acétates, composés plus riches en carbone que les formiates ; et ils semblent se rencontrer dans toute distillation sèche d'une matière organique opérée en présence d'un excès d'alcali. Leur rôle analytique était déjà connu, et les expériences contenues dans cet ouvrage démontrent leur caractère synthétique, relativement à la formation des carbures d'hydrogène.

L'intervention des alcalis dans ces formations n'est pas indispensable : la chaleur suffit dans certains cas pour réaliser cette même production de carbures d'hydrogène aux dépens des éléments de la substance organique ; mais les matières organiques volatiles, telles que l'acide acétique ou l'acide butyrique, exigent en général pour se détruire une température plus haute et fournissent des produits plus simples, quand elles sont isolées, que lorsqu'elles sont unies avec un alcali.

C'est, en effet, à une température à peine supérieure à 400 degrés que la présence d'un alcali détermine la décomposition de l'acide acétique, et les produits peuvent être sous-

traits immédiatement à toute action ultérieure de la chaleur, circonstance très-favorable à leur conservation. Au contraire, l'acide acétique libre peut traverser un tube chauffé au rouge sombre sans se décomposer; et la température à laquelle il se détruit est si élevée et doit être prolongée de telle manière, qu'il ne peut guère en résulter que des composés peu variés, et très-stables.

Cependant parmi ces derniers composés on rencontre certains carbures d'hydrogène remarquables par la complication de leur formule : telles sont la naphtaline et la benzine, qui s'obtiennent en décomposant l'acide acétique et l'alcool sous l'influence d'une température rouge.

A mesure que l'on réalise la formation de carbures plus compliqués, on acquiert par là même des moyens de synthèse de plus en plus puissants. En effet, on s'éloigne de plus en plus des composés simples et stables de la chimie minérale, dont les conditions d'équilibre sont si étroites et si prépondérantes, et l'on arrive à la formation de ces composés délicats et mobiles qui caractérisent la chimie organique et qu'il est en général facile de transformer et de combiner les uns avec les autres. Des carbures d'hydrogène on passe aux composés oxygénés, aux alcools, et ce nouveau pas est décisif, car il permet de disposer des réactions si diverses et si ingénieuses que les chimistes ont successivement imaginées.

Sans entrer tout d'abord dans le détail infini des résultats que ces réactions permettent de pressentir et de réaliser, on s'est borné, dans ce premier Livre, à établir que la formation des carbures d'hydrogène plus compliqués que ne l'est l'acide décomposé, observée dans la distillation des formiates et des acétates, se retrouve dans la distillation sèche des butyrates; et ce phénomène paraît s'appliquer à tous les composés analogues. C'est donc là un procédé général de synthèse, car chaque carbure fournit un alcool, chaque alcool un acide correspondant; si donc chaque acide peut former à son tour des carbures plus compliqués analogues aux premiers, ceux-ci de nouveaux alcools, puis des acides correspondants, on voit que cette méthode de synthèse semble s'étendre pour ainsi dire sans limite.

En résumé, ce chapitre renferme l'exposition des expériences suivantes :

Deuxième Section. — Distillation sèche des acétates; synthèse du propylène, du butylène, de l'amylène, etc.

Troisième Section. — Action de la chaleur rouge sur l'acide acétique et sur l'alcool; synthèse de la naphtaline, de la benzine, etc.

Quatrième Section. — Distillation sèche des butyrates.

SECTION II.

DISTILLATION SÈCHE DES ACÉTATES.

§ 1.

On vient d'exposer d'une manière générale les principes en vertu desquels se forment des carbures d'hydrogène analogues au gaz oléfiant, dans la distillation des acétates; il reste à développer le récit des expériences qui établissent cette formation.

Ces expériences ont été exécutées sur de l'acétate de soude pur, privé d'eau par la fusion, et dont le poids total, employé dans les divers essais, s'élevait à environ 10 kilogrammes. Tantôt on s'est borné à distiller l'acétate de soude isolément, tantôt on l'a mélangé avec son poids de limaille de fer, avec son poids de chaux sodée, ou bien enfin avec deux fois son poids de la même substance : ces conditions si diverses n'ont pas paru exercer d'influence bien marquée sur la production des carbures d'hydrogène, bien qu'elles modifient extrêmement la nature et la proportion des autres liquides empyreumatiques.

Pour simplifier les résultats et diminuer la quantité de ces divers liquides, on a opéré en général sur un mélange de 1 partie d'acétate de soude avec 1 partie de chaux sodée.

On introduit ce mélange dans une cornue de grès vernie et on chauffe avec précaution. Les gaz formés traversent deux flacons refroidis, puis deux éprouvettes ovoïdes contenant du brome, un flacon laveur à lessive de soude, et ils se dégagent sur la cuve à eau.

Le gaz recueilli sur la cuve à eau est du gaz des marais sensiblement pur : dans le brome se sont condensés le gaz oléfiant et les carbures analogues, propylène, butylène, amylène, etc.

On dissout immédiatement l'excès de brome dans une lessive de soude moyennement concentrée, sans éviter le dégagement de chaleur produit au moment de la réaction. Dans ces conditions, l'alcali détruit non-seulement l'excès de brome, mais aussi divers liquides bromurés, dérivés des liquides pyrogénés de l'acétate de soude : leur destruction est indispensable, si l'on veut obtenir à l'état de pureté les bromures d'hydrogènes carbonés. Si l'on n'emploie pas tout d'abord un grand excès de lessive alcaline, la décomposition des liquides indiqués ci-dessus est accompagnée par un développement de vapeurs extrêmement irritantes et capables de provoquer l'inflammation des yeux ; en même temps, la liqueur surnageante brunit fortement.

Quand la réaction de l'alcali sur le brome est terminée et avant tout refroidissement, on ajoute à la solution alcaline neuf à dix fois son volume d'eau, afin d'éviter la précipitation du bromate de soude pulvérulent, et on décante, à l'aide d'une pipette, les bromures liquides, neutres et incolores formés par les hydrocarbures. On réunit les produits de plusieurs opérations et on les distille. On recueille séparément les bromures volatils au-dessous de 140 degrés; les bromures volatils de 140 à 155 degrés; les bromures volatils de 155 à 170 degrés; les bromures volatils de 170 à 200 degrés. A ce moment il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et le liquide contenu dans la cornue tubulée commence à noircir : on arrête la distillation. Alors on reprend les liquides distillés, et on les redistille séparément. Après trois séries de distillations systématiques, on parvient à obtenir :

1°. Un liquide volatil vers 145 degrés, lequel est du bromure de propylène : c'est le produit principal;

2°. Un liquide volatil vers 160 degrés et un peu plus haut, lequel est du bromure de butylène;

3°. Un liquide volatil entre 175 et 180 degrés, lequel est du bromure d'amylène; ce corps est très-peu abondant : à chaque distillation il dégage un peu d'acide bromhydrique;

4°. Quelques gouttes volatiles au-dessous de 140 degrés, lesquelles sont un mélange de bromure de propylène et de bromure de gaz oléfiant.

5°. Dans la cornue où s'opère la première distillation des bromures, restent divers liquides bromurés qu'on ne peut volatiliser sans les décomposer. Ces liquides paraissent renfermer des bromures correspondant à des hydrogènes carbonés plus condensés que l'amylène.

On a régénéré séparément les carbures d'hydrogène contenus dans les divers bromures purifiés, en les chauffant à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, et on les a soumis à l'analyse.

Voici le détail des résultats qui démontrent la formation des carbures d'hydrogène signalés ci-dessus.

§ 2.

Gaz oléfiant, C^4H^4. — L'existence du gaz oléfiant a été établie par les preuves suivantes :

1°. Formation d'un bromure volatil au-dessous de 140 degrés et régénération du gaz oléfiant contenu dans ce bromure; dans ces conditions, le gaz oléfiant est mélangé de propylène, mais son existence et sa composition peuvent être démontrées par l'analyse : de plus, l'action de l'acide sulfurique sur ce gaz oléfiant qu'il absorbe d'une manière graduelle et continue, avec le concours d'une agitation prolongée pendant trois mille secousses, est tout à fait caractéristique;

2°. Formation d'un iodure décomposable par la potasse à 100 degrés avec régénération de gaz oléfiant. On va donner les résultats de cette expérience, plus nette que la précédente, parce qu'elle permet d'isoler complétement le gaz oléfiant.

Pour obtenir l'iodure de gaz oléfiant, on fait passer sur de l'iode, maintenu en fusion dans un ballon à long col, les gaz formés pendant la distillation de l'acétate de soude. Puis on dissout l'excès d'iode dans une lessive de soude et on isole la matière à demi carbonisée qui demeure inattaquée : c'est un mélange d'iodure de gaz oléfiant avec divers produits de décomposition formés sous l'influence de l'iode. On introduit

cette matière dans un petit ballon rempli de potasse, et on fait bouillir : l'iodure se détruit et laisse dégager la plus grande partie du gaz oléfiant qu'il renfermait.

On a établi la composition de ce gaz par l'analyse eudiométrique.

La possibilité d'isoler le gaz oléfiant des carbures analogues au moyen de l'iode mérite d'être signalée : car ces carbures ont également la propriété de s'unir avec ce métalloïde; mais il paraît que leurs iodures se forment avec plus de lenteur et se détruisent beaucoup plus facilement sous l'influence de la chaleur.

Du reste, la proportion du gaz oléfiant produit dans la distillation des acétates est extrêmement faible.

§ 3.

Propylène, C^6H^6. — L'existence du propylène repose sur les preuves suivantes :

On a obtenu un bromure neutre, liquide et volatil vers 145 degrés. D'après l'analyse, ce bromure possède la composition du bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$.

I. Ce bromure, décomposé à 275 degrés par le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium, a régénéré des gaz dont voici la composition (1) :

Propylène, C^6H^6	33
Carbure C^6H^8	21
Hydrogène	41
Azote	5
	100

II. Autre opération. Le gaz régénéré provenait d'une proportion de bromure beaucoup plus forte :

Propylène, C^6H^6	76
Carbure C^6H^8	24
	100

(1) *Voir* les détails numériques de ces analyses, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 166-173.

III. Autre opération.

Propylene. C^6H^6	45.0
Carbure C^8H^8	20.5
Hydrogene	25.5
Azote	9.0
	100.0

D'après l'étude des bromures correspondants aux gaz carbonés, on est conduit à regarder le propylene comme beaucoup plus abondant dans la distillation de l'acétate de soude que tous les autres carbures analogues. Cette opinion est confirmée par l'analyse directe des gaz pyrogénés, recueillis sans leur faire subir l'action du brome.

En effet, cette analyse prouve que la portion de ces gaz absorbable ultérieurement par le brome, laquelle peut s'élever à certains moments de la distillation jusqu'au septième du volume total, se rapproche beaucoup par sa composition de celle du propylène. Du reste, la proportion de ces carbures varie extrêmement aux diverses époques de la distillation et suivant les conditions dans lesquelles elle s'opère.

En raison de la composition des carbures absorbables par le brome, on a cru pouvoir employer le gaz des acétates à la régénération de l'alcool propylique et de ses éthers, c'est-à-dire des composés propres à fournir une nouvelle vérification tout à fait caractéristique.

A cet effet, 20 litres du gaz des acétates, recueillis sur l'eau, ont été agités d'abord avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, de façon à les dépouiller des vapeurs empyreumatiques : puis on a agité ce gaz, litre par litre, pendant quelques minutes, avec de l'acide sulfurique concentré. Cet acide, après l'opération, présente l'odeur spéciale qui caractérise son action sur le propylene : on l'a étendu d'eau avec précaution et saturé de carbonate de chaux, puis on a évaporé la liqueur qui a fourni un sel calcaire très-hygrométrique, jouissant des propriétés du propylsulfate de chaux. Ce sel a été mélangé avec le benzoate de potasse et distillé au bain d'huile : il a produit, entre 220 et 240 degrés seulement, un éther benzoïque dont l'odeur, le degré de volatilité et les propriétés se confondent avec celles de l'éther propylbenzoïque.

A cette même formation du propylène dans la distillation de l'acétate de soude, on peut encore rattacher diverses expériences exécutées sur les liquides pyrogénés de l'acétate de soude. En effet, ces liquides peuvent fournir du propylène sous l'influence d'un traitement convenable. On a obtenu ce gaz d'une manière inattendue en recherchant si la distillation de l'acétate de soude donne lieu à la production de l'alcool méthylique, de l'éther méthylique ou de quelque autre éther du même alcool. On sait que l'alcool méthylique et ses éthers, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, dégagent de l'éther méthylique, gaz neutre, combustible, très soluble dans l'eau, etc., qu'il est facile d'isoler et de caractériser : en cherchant à l'obtenir, on a chauffé avec l'acide sulfurique concentré les divers liquides pyrogénés de l'acétate de soude, soit à l'état brut, soit après les avoir séparés les uns des autres par la voie des distillations fractionnées; on a opéré sur l'acétone tout à fait pure, et, séparément, sur les liquides solubles ou insolubles dans l'eau et volatils vers 65 degrés, de 66 à 75 degrés, de 75 à 90 degrés, de 85 à 100 degrés, de 100 à 150 degrés, de 150 à 200 degrés. On n'a point obtenu par cette réaction d'éther méthylique : en effet, les quatre derniers liquides n'ont produit aucun gaz combustible particulier, autre que l'oxyde de carbone; et les premiers ont fourni quelques bulles d'un gaz combustible spécial, tout à fait distinct de l'éther cherché.

La proportion de ce gaz particulier, toujours très-faible, est la plus grande possible quand on opère sur l'acétone pure et sur les liquides de volatilité voisine. On peut le produire aisément avec l'acétone du commerce; mais on a préféré opérer avec l'acétone préparée au moyen de l'acétate de soude, ramenée à un point d'ébullition fixe et purifiée aussi complétement que possible. En agissant ainsi, on rattache en définitive la formation du gaz combustible à un composé défini.

On opère de la manière suivante :

Dans un ballon de 200 centimètres cubes, on introduit 40 à 50 grammes d'acide sulfurique concentré; on y ajoute 15 à 20 grammes d'acétone, par petites portions, en évitant toute élévation notable de température. Cela fait, on adapte au ballon un bouchon percé de deux trous : l'un de ces trous sert à

fixer un tube à dégagement destiné à conduire les gaz sur la cuve à mercure; dans l'autre trou s'adapte un tube qui amène un courant d'acide carbonique. On déplace par ce gaz l'air contenu dans le ballon; puis on détache le générateur d'acide carbonique, et l'on bouche le tube qui amenait ce gaz. On chauffe le ballon avec précaution, et l'on enlève le feu dès que la réaction commence. Cette réaction est extrêmement vive: toute la masse se boursoufle et se carbonise en dégageant un mélange d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'une petite quantité d'un gaz combustible. On continue la réaction à l'aide de la chaleur, sans pourtant la prolonger trop longtemps, circonstance qui ne déterminerait plus que la formation de l'oxyde de carbone.

Dans l'éprouvette qui contient les gaz, on ajoute de la potasse solide et quelques gouttes d'eau; les gaz acides, c'est-à-dire la presque totalité du mélange, se trouvent aussitôt absorbés; mais il reste une petite quantité d'un gaz hydrocarburé combustible, lequel n'est pas sensiblement soluble dans l'eau.

On citera seulement la composition de deux échantillons: les analyses ont été exécutées sur des volumes de gaz très-petits; c'est en raison de cette circonstance que l'on ne présente pas la formation du propylène comme absolument démontrée.

1°. Gaz combustible obtenu avec l'acétone pure (1).

15 volumes (1) peuvent être représentés par:

Propylène, C^6H^6	2,4
Carbure C^4H^4	8,5
Oxyde de carbone	4,1
	15,0

2°. Gaz combustible obtenu avec les produits volatils entre 65 et 75 degrés.

15 volumes peuvent se représenter par:

Propylène, C^6H^6	10,5
Carbure C^6H^8	4,3
Oxyde de carbone	0,2
	15,0

(1) Voir les détails numériques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 177-180.

La formation du propylène et du carbure $C^6 H^8$ dans les conditions qui viennent d'être décrites est un phénomène tout à fait imprévu. Ces gaz résultent-ils de l'action directe de l'acide sulfurique sur l'acétone, ou bien sur quelques traces d'alcool propylique mélangées avec l'acétone ?

L'alcool propylique et ses éthers sont jusqu'à présent les seuls composés qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, puissent dégager du propylène. La formation de cet alcool dans la distillation des acétates serait très-digne d'intérêt. Malheureusement la proportion du gaz combustible s'élève tout au plus à quelques millièmes du poids de l'acétone, circonstance qui rend très-difficile la détermination de son origine réelle. Dans tous les cas, il dérive de quelqu'un des produits pyrogénés de l'acétate de soude.

§ 4.

Butylène, $C^8 H^8$. — Le bromure de butylène formé au moyen des gaz de la distillation des acétates est volatil vers 160 degrés (p. 57). Décomposé à 275 degrés par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, il régénère du butylène (1).

Gaz régénérés au moyen du bromure de butylène :

Butylène, $C^8 H^8$	44
Carbure $C^8 H^{10}$	12
Hydrogène	38
Azote	6
	100

§ 5.

Amylène, $C^{10} H^{10}$. — Le bromure d'amylène formé au moyen des gaz de la distillation des acétates bout entre 175 et 180 degrés, non sans donner quelques signes de décomposition. Il est peu abondant.

Ce corps a donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^{10} H^{10} Br^2$.

On a régénéré l'amylène en chauffant ce bromure à 275 de-

(1) *Voir* les détails numériques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 181-182.

grés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. On a ainsi obtenu un liquide très-volatil dont l'odeur et les propriétés s'accordent avec celles de l'amylène. Comme ce liquide était trop peu abondant pour être isolé et analysé par les méthodes ordinaires, on a préféré l'analyser sous forme gazeuse, conformément à un artifice employé par Gay-Lussac et par M. Faraday dans des cas analogues.

On a obtenu des nombres correspondant à la composition de l'amylène, $C^{10}H^{10}$ (1).

Il est probable qu'il se forme, dans la distillation des acétates, des carbures d'hydrogène analogues à l'amylène et plus condensés encore : car le mélange brut des bromures renferme une proportion sensible de produits moins volatils que le bromure d'amylène; mais ces produits ne peuvent guère être distillés à feu nu sans s'altérer, et leur proportion était trop faible pour permettre d'en poursuivre l'étude.

§ 6.

La formation du gaz oléfiant, du propylène, du butylène et de l'amylène aux dépens des éléments de l'acétate de soude, est établie par les expériences précédentes : en effet, ces carbures d'hydrogène ont été obtenus en nature à la suite d'une série de transformations définies. On s'est demandé si ces carbures préexistent parmi les produits gazeux de la distillation de l'acétate de soude, ou bien si les bromures dont on peut les extraire sont formés par la réaction du brome sur les liquides pyrogénés qui se développent dans cette distillation.

Pour résoudre cette question, on a mélangé avec le brome :

1°. Une portion du produit liquide brut formé dans la distillation de l'acétate de soude, en même temps que les bromures précédents;

2°. L'acétone pure extraite d'une autre portion de ce même produit;

3°. Le produit insoluble dans l'eau et volatil de 60 à 80 degrés; le produit insoluble volatil de 80 à 100 degrés; de 100 à 120 degrés; de 120 à 150 degrés; de 150 à 200 degrés;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 183-184.

4°. Enfin les liquides aqueux séparés des produits précédents, lesquels sont susceptibles de renfermer d'autres substances empyreumatiques.

La réaction du brome sur presque tous ces liquides est extrêmement vive. Quand elle est terminée, on laisse reposer les produits pendant une heure ou deux, puis on les traite par une lessive de soude étendue de son volume d'eau ; la soude dissout l'excès de brome et détruit divers composés bromés qui ont pris naissance aux dépens de l'acétone et des autres liquides.

Cette destruction accomplie, il reste seulement quelques gouttelettes d'un composé bromé neutre et liquide, lequel n'est pas du bromure de gaz oléfiant ou d'un carbure analogue, mais du bromoforme. C'est ce qui résulte de l'examen du composé bromé obtenu au moyen de l'acétone, le plus abondant de tous, quoique sa proportion absolue soit très-faible : il distille presque en totalité vers 150 degrés et présente la composition du bromoforme, C^2HBr^3.

Ce bromoforme, chauffé à 275 degrés avec de l'eau, du cuivre et de l'iodure de potassium, n'a régénéré ni gaz oléfiant, ni propylène, mais seulement du gaz des marais. Il en a été de même des composés bromés obtenus au moyen des divers liquides précédents.

Du reste, cette production de bromoforme aux dépens de l'acétone a été déjà signalée par M. Dumas (1).

Il est possible qu'un peu de bromoforme, formé aux dépens des vapeurs d'acétone entraînées par le gaz des acétates, se trouve mélangé avec les bromures des carbures d'hydrogène produits simultanément : mais ce bromoforme est peu abondant; il est séparé en grande partie par les distillations fractionnées, et sa présence ne trouble pas les résultats relatifs aux carbures fondamentaux.

Quoi qu'il en soit, ces essais établissent que les bromures de gaz oléfiant, de propylène, de butylène et d'amylène résultent de l'action directe du brome sur les gaz des acétates; ils autorisent à y admettre la préexistence de ces carbures d'hydrogène.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 120; 1834.

Leur proportion varie suivant les circonstances. Dans les conditions les plus favorables, elle peut être telle, que le carbone contenu dans ces carbures s'élève au vingtième du carbone total contenu dans l'acétate de soude, c'est-à-dire au dixième de celui qui n'est point retenu sous forme d'acide carbonique par les alcalis employés dans la distillation.

SECTION III.

ACTION DE LA CHALEUR ROUGE SUR L'ALCOOL ET SUR L'ACIDE ACÉTIQUE.

---

§ 1.

La distillation au rouge des matières organiques à équivalent élevé produit des substances de deux ordres : les unes spéciales à chaque espèce de matière décomposée, les autres communes au plus grand nombre. Les dernières se trouvent surtout en abondance dans les produits pyrogénés de la houille : ce sont des carbures d'hydrogène solides et liquides, tels que la naphtaline et la benzine, et des composés oxygénés, tels que la phénol et diverses substances goudronneuses. Ces corps sont accompagnés, dans la plupart des cas, par l'acide acétique et par les carbures d'hydrogène gazeux.

Les substances pyrogénées qui précèdent paraissent générales quand il s'agit de matières complexes. On a pensé qu'il pouvait y avoir quelque importance à les rechercher dans les produits fournis au rouge par une vapeur de formule simple, représentée par un équivalent peu élevé et dont la synthèse totale peut être réalisée. Cette recherche offre alors un intérêt tout particulier, parce que les formules de ces matières pyrogénées sont des formules compliquées; leur équivalent est assez considérable, et dès lors une loi simple de dérivation ne saurait en expliquer la formation.

On a choisi pour cette étude l'alcool, lequel peut être formé au moyen du gaz oléfiant, et l'acide acétique, produit de l'oxydation de ce même alcool.

§ 2.

Décomposition de l'alcool. — On a fait passer la vapeur d'environ 150 grammes d'alcool à travers un tube de porcelaine rempli de pierre ponce et chauffé au rouge vif sur une longueur de 4 à 5 décimètres. Les produits, après avoir traversé une allonge, étaient dirigés dans une série de flacons disposés dans l'ordre suivant :

1°. Deux flacons refroidis;

2°. Un flacon contenant de la potasse;

3°. Un récipient contenant de l'acide nitrique fumant, et disposé de façon à éviter tout contact des vapeurs nitreuses avec les bouchons : c'était une cornue dont le col avait été soudé à un tube courbé à angle droit, et dont le fond était soudé à un autre tube coudé par lequel arrivaient les gaz pyrogénés;

4°. Un flacon laveur contenant de l'eau;

5°. Divers flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique, du brome, etc.

L'opération terminée, on a constaté la production des corps suivants :

1°. *Naphtaline*, $C^{20}H^{8}$. — Dans le second flacon refroidi se sont condensées des lamelles cristallines, micacées, minces, incolores, volatiles à la température ordinaire dans un tube fermé. Elles offrent au plus haut point l'odeur de la naphtaline, et fondent entre 75 et 80 degrés. Ces caractères ne laissent aucun doute sur la production de la naphtaline.

Du reste, la formation de la naphtaline aux dépens de l'alcool chauffé au rouge avait déjà été entrevue, au siècle dernier, par Priestley, puis dans le siècle présent par Thenard et par Vauquelin, enfin signalée d'une manière positive par Saussure et par Reichenbach (1).

2°. *Benzine*, $C^{12}H^{6}$. — L'acide nitrique, devenu vert, précipite par l'eau; il exhale, ainsi que le flacon laveur, une forte odeur d'amandes amères. Cette odeur est celle de la nitrobenzine, $C^{12}H^{5}AzO^{4}$, formée par la réaction de la benzine sur l'acide nitrique employé pour la condenser.

Si telle est la nature du principe odorant, on doit pouvoir

(1) *Voir* GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 551 et 552; édit. de 1848.

préparer de l'aniline, $C^{12}H^7Az$, avec ce principe. Voici la marche suivie dans la production et la recherche de cet alcali : On étend l'acide de trois à quatre fois son volume d'eau, on recueille sur un filtre mouillé la matière précipitée, on la redissout dans un peu d'éther, et l'on évapore au bain-marie. On obtient un mélange d'une matière solide cristalline et d'un liquide rougeâtre répandant une odeur prononcée d'amandes amères. Le tout est repris par un peu d'alcool, un fragment de zinc et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'hydrogène naissant ainsi obtenu réduit les corps nitrés et les transforme en alcalis correspondants. Quand le dégagement de gaz est terminé, la liqueur est devenue très-foncée ; on l'étend d'eau et l'on y ajoute un peu d'ammoniaque, jusqu'à apparition d'oxyde de zinc précipité. La liqueur filtrée est presque incolore, et offre l'odeur de l'aniline; très-légèrement acidulée, elle présente, par l'addition du chlorure de chaux, la coloration violette caractéristique de l'aniline.

Ces faits, à savoir l'odeur, les propriétés de la nitrobenzine et la préparation de l'aniline, établissent la présence de la benzine parmi les produits de la décomposition de l'alcool.

La matière solide qui accompagne la nitrobenzine, paraît être la naphtaline nitrée. Pour démontrer ce fait, il suffit de produire la naphtalidine avec cette matière. A cette fin, on met à part une portion de la dissolution alcoolique des corps nitrés, et on l'attaque à l'ébullition par le sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à dépôt de soufre. Filtrée, saturée par un acide, elle possède l'odeur fétide de la naphtalidine. L'autre partie de la liqueur, celle que l'on traite par l'hydrogène naissant, offre d'ailleurs, après ce traitement, le dichroïsme particulier aux solutions étendues de cet alcali. La teinte foncée acquise par la liqueur paraît due à ce corps, si promptement altérable à l'air. C'est sans doute en le précipitant en majeure partie, que l'addition d'eau, puis d'ammoniaque, produit la décoloration.

On a une nouvelle preuve de l'existence de la naphtaline dans ces diverses indications (odeur, dichroïsme et coloration propres aux solutions de la naphtalidine, présence d'une matière solide dans les produits nitrés).

3°. *Phénol*, $C^{12}H^6O^2$. — La naphtaline déposée dans les

premiers flacons est souillée par une huile brunâtre et accompagnée en quantité notable par un liquide aqueux. Ce liquide est décanté, et l'on dissout dans l'éther la naphtaline et son huile. Par l'évaporation spontanée de la solution dans une capsule, la naphtaline se volatilise et disparaît complétement. L'huile qui reste est reprise par l'éther et évaporée au bain-marie, après addition d'un très-petit morceau de soude. Cette addition a pour but de fixer le phénol.

On a traité le résidu par l'acide nitrique fumant, afin de transformer le phénol en acide trinitrophénique (acide picrique). Après avoir évaporé presque à sec, on a ajouté un peu d'eau, fait bouillir, puis filtré. Le liquide, encore acide, ainsi obtenu, possède une saveur amère, et donne avec le nitrate de potasse un précipité jaune cristallin, presque insoluble dans l'eau et augmentant par une addition d'alcool : c'est du picrate de potasse.

De plus, le liquide aqueux décanté des flacons attaque et dessèche la peau ; il a paru présenter avec un copeau de sapin trempé dans l'acide chlorhydrique, puis séché, une coloration bleuâtre, peut-être un peu douteuse ; ce même liquide fournit également, par l'acide nitrique, de l'acide picrique. Ce sont là trois réactions propres au phénol.

Il existe donc, d'après ces expériences, dans les produits de la distillation de l'alcool, une huile volatile, de même volatilité à chaud que la naphtaline qu'elle accompagne constamment, soluble dans l'éther et dans l'eau, attaquant l'épiderme, retenue par la soude, et donnant avec l'acide nitrique de l'acide picrique. Ces caractères indiquent la présence du phénol.

4°. *Acide acétique et aldéhyde*. — L'eau du premier flacon est fortement acide, sans doute par l'acide acétique. Saturée par un excès d'alcali, elle produit à l'air une résine à odeur de caramel ; les premiers produits de la distillation du liquide alcalin, traités par l'acide nitrique bouillant, fournissent de l'acide acétique : ces deux caractères sont ceux de l'aldéhyde. De plus, à l'origine du tube de porcelaine, une forte odeur d'aldéhyde semble indiquer cette substance comme l'un des premiers produits de la décomposition.

5°. *Matières diverses*. — D'autres substances moins connues prennent naissance dans cette distillation.

a. Ainsi les derniers fragments de pierre ponce, tout cou-

verts de charbon, et l'allonge courbe consécutive au tube de porcelaine, retiennent une substance jaunâtre. Cette matière est soluble dans l'éther, qu'elle colore en jaune avec reflet dichroïque bleu, propriété analogue à celle des dissolutions de sulfate de quinine. Ces mêmes propriétés se retrouvent dans les derniers produits volatils du goudron de houille.

b. Dans le traitement nitrique de l'huile adhérente à la naphtaline (phénol), se forme un produit brun-rougeâtre, insoluble dans l'eau et doué d'une odeur de musc très-marquée; on sait que des matières possédant cette odeur (musc artificiel) ont été obtenues en attaquant l'huile de succin et diverses autres huiles empyreumatiques par l'acide nitrique.

c. Au sein d'une solution de potasse placée avant l'acide nitrique dans l'appareil condensateur, s'est déposée en quantité très-notable (plus de 1 gramme) une substance jaune-rougeâtre, douée d'une odeur fétide et comme alliacée. Cette matière paraît être un mélange de deux produits, dont l'un est liquide. Par l'acide nitrique, elle donne un corps nitré fixe, inodore, cristallin, éprouvant à 60 degrés une fusion incomplète : ce dernier fait indique encore un mélange.

Telles sont les substances que l'on a pu observer dans cette décomposition. Quant à déterminer la quantité relative de chacune d'elles, c'est un problème que l'on ne saurait guère résoudre. En effet, malgré un système de quatorze flacons laveurs, dont plusieurs refroidis et contenant divers réactifs, le gaz qui se dégage a l'aspect d'une fumée. Recueilli dans des flacons, il n'y dépose qu'au bout de quelques minutes la matière solide qu'il tient en suspension.

La formation de la naphtaline aux dépens des éléments de l'alcool, observée dans les expériences qui précèdent (1), trouve une confirmation dans les résultats obtenus depuis par M. Magnus (2). En effet, ce savant, en soumettant le gaz oléfiant à l'influence d'une température rouge, l'a décomposé avec formation de gaz des marais, de naphtaline et d'une matière goudronneuse, présentant à peu près la même composition que la naphtaline.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIII, p. 295; 1851.
(2) *Jahresb. der Chemie*, von Liebig und Kopp, für 1853, p. 526.

§ 3.

Décomposition de l'acide acétique. — On a introduit dans une cornue 330 grammes d'acétate de plomb cristallisé, puis une quantité suffisante d'acide sulfurique, et l'on a distillé au bain de sable, jusqu'à ce que la masse commençât à noircir. Les vapeurs traversaient le même appareil qui a été décrit ci-dessus. Dans cette opération, la plus grande partie de l'acide acétique sort du tube de porcelaine sans altération. Ce fait a déjà été signalé par Trommsdorf (1).

1°. La *naphtaline*, $C^{20} H^8$, ne s'est condensée que dans un tube en U refroidi, placé à l'extrémité de l'appareil : son aspect et son odeur ne permettent pas de la méconnaître.

2°. *Phénol*, $C^{12} H^6 O^2$. — La naphtaline est salie par une huile brunâtre qui, soumise au même traitement que le produit analogue préparé avec l'alcool, a fourni des traces de picrate de potasse : précipité jaune, amer, engendré par le nitrate de potasse dans une liqueur faiblement acide. Ces caractères indiquent le phénol. On le retrouve aussi en petite quantité dans le liquide condensé au sein des deux premiers flacons.

3°. *Benzine*, $C^{12} H^6$. — L'acide nitrique de l'appareil condensateur précipite par l'eau; ce précipité, recueilli sur un filtre mouillé, présente une odeur marquée d'amandes amères. A la suite d'une réduction par l'hydrogène naissant et d'un traitement par le chlorure de chaux, la coloration caractéristique de l'aniline s'est manifestée, quoique peu prononcée. Il y a donc de la benzine.

4°. *Acétone*. — Le liquide des deux premiers flacons, liquide formé principalement d'acide acétique, a été distillé au bain-marie. La partie volatile, saturée par le carbonate de soude et redistillée au bain-marie, a fourni quelques grammes d'un liquide qui a paru être de l'acétone. La formation de ce corps dans ces conditions a été d'ailleurs établie par MM. Pelouze et Liebig (2). Ce liquide ne contient pas trace de benzine, mais

---

(1) 1805; cité par Gmelin, *Handb. der Chemie*, t. IV, p. 624 (édition de 1848).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 142; 1836.

le traitement par l'acide nitrique y développe une odeur de musc prononcée.

5°. *Matières diverses :*

a. L'allonge et l'extrémité du tube de porcelaine contiennent une matière solide blanc-jaunâtre, dont la solution éthérée n'a pas paru dichroïque.

b. Produit musqué signalé plus haut.

Etc.

La difficulté que l'on éprouve pour condenser les substances volatilisées dans un courant gazeux se manifeste ici par un fait curieux : l'acide acétique se retrouve jusque dans le liquide condensé avec la naphtaline dans le tube en U. Il a cependant traversé un flacon refroidi et sept flacons laveurs, dont un à potasse : celle-ci était restée fortement alcaline à la fin de l'opération.

§ 4.

La formation de la benzine et celle du phénol aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique soumis à une température rouge peuvent être encore établies par d'autres expériences.

Ainsi le bromoforme, qui résulte de l'action du brome sur l'alcool et sur l'acétone, peut donner naissance à la benzine : il suffit de diriger la vapeur du bromoforme sur du fer métallique chauffé au rouge sombre pour produire cette transformation ; mais la proportion de benzine ainsi obtenue n'est pas très-considérable.

Le phénol ou un corps analogue se produit en petite quantité quand on chauffe au rouge de l'alcool absolu dans un tube scellé qui en contient un cinquième de son volume : cette décomposition exige une température voisine de celle du ramollissement du verre et l'emploi de tubes très-résistants et très-peu fusibles. Elle donne naissance à un volume de gaz très-considérable, ce qui rend dangereuse l'ouverture des tubes. Il ne se forme aucune trace de charbon.

On peut également constater la présence d'une faible proportion de phénol dans les liquides obtenus par la distillation de l'acétate de soude : il suffit d'ajouter à ces liquides leur volume d'eau, de décanter l'huile qui surnage, de l'agiter avec une solution alcaline concentrée, d'enlever ensuite avec une

pipette cette solution alcaline et de la saturer par l'acide chlorhydrique. Si les volumes des liquides employés ont été convenablement ménagés, il se sépare finalement quelques gouttelettes qui possèdent les propriétés physiques et chimiques du phénol.

Il résulte de ces faits que, par la distillation à travers un tube rouge de substances à équivalent peu élevé, comme l'alcool et l'acide acétique, se produisent ces mêmes carbures d'hydrogène et ces mêmes substances si stables, si peu altérables par la chaleur, que l'on obtient d'ordinaire dans la distillation des matières complexes, de la houille, des huiles grasses, par exemple. Ces substances paraissent donc être des produits constants, essentiels, de toute distillation au rouge d'une substance organique non azotée. C'est en vertu d'une affinité particulière, d'une complication moléculaire spéciale, que se développent ces produits. Leur formule ne paraît pas liée d'ordinaire par une relation simple avec la formule de la matière décomposée, et leur présence n'implique pas l'identité, dans tous les cas, de ces distillations : c'est ainsi que la décomposition de l'acide acétique et celle de l'alcool offrent une physionomie toute différente. Ces substances pyrogénées sont donc des produits essentiels, mais non des produits dominants.

La formation de la benzine et de la naphtaline dans ces conditions paraît due aux circonstances suivantes : sous l'influence d'une température croissante, le carbone et l'hydrogène tendent à se désunir, et leur dissociation graduelle donne naissance à des composés de plus en plus stables et dans lesquels le carbone domine de plus en plus. En même temps la molécule se complique et prend un équivalent de plus en plus élevé.

C'est ainsi que le carbure le plus facile à obtenir est l'hydrogène protocarboné, C^2H^4, c'est-à-dire le plus hydrogéné, celui qui possède l'équivalent le plus léger. Si l'on essaye de préparer un carbure moins riche en hydrogène, tel que l'hydrogène bicarboné, on obtient des gaz renfermant, sous le même volume, 2, 3, 4, etc., fois autant de carbone que le précédent, le gaz oléfiant, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, etc. Veut-on pousser plus loin la déshydrogénation et obtenir, sous l'influence d'une température plus élevée, un hydrogène quadricarboné, $n(C^2H)$,

on arrive à la benzine, $C^{12}H^6$, c'est-à-dire à un liquide dont la vapeur renferme, sous le même volume, 3 fois autant de carbone que le gaz oléfiant et 6 fois autant que le gaz des marais. Enfin, sous l'influence d'une déshydrogénation plus profonde encore, on obtient un carbure dont la vapeur renferme 5 fois autant de carbone que le gaz oléfiant et 10 fois autant que le gaz des marais, la naphtaline, $C^{20}H^8$. Et ce n'est point le dernier terme de ces complications.

On peut les envisager à un autre point de vue en les rapprochant des phénomènes décrits dans ce Livre. En effet, on a vu que la formation du gaz oléfiant, C^4H^4, dans la distillation des acétates, est simultanée avec la formation du propylène, C^6H^6, du butylène, C^8H^8, et des carbures du même ordre. Or, dans la plupart des produits pyrogénés, dans le goudron de houille notamment, la benzine, $C^{12}H^6$, est accompagnée par toute une série de carbures d'hydrogène : le benzoène, $C^{14}H^8$, le xylène, $C^{16}H^{10}$, le cumolène, $C^{18}H^{12}$, etc., lesquels présentent entre eux et vis-à-vis de la benzine les mêmes différences ($n\,C^2H^2$) que celles qui existent entre le gaz oléfiant et les carbures correspondants.

Tout porte à penser que la formation de la benzine, soit aux dépens de l'alcool et de l'acide acétique, soit aux dépens de la houille et des corps analogues, est due aux mêmes causes générales et accompagnée par les mêmes produits. Mais cette hypothèse exige des vérifications nouvelles. Elle élargirait le champ de la synthèse.

En effet, le phénol, la naphtaline, la benzine et les carbures analogues présentent, vis-à-vis de l'acide benzoïque et des essences oxygénées, les mêmes relations générales qui lient le gaz des marais et le gaz oléfiant à l'acide acétique et aux alcools : car la naphtaline, la benzine, le phénol, etc., sont les produits ultimes de la décomposition de l'acide benzoïque et des essences oxygénées ; et c'est probablement par le moyen de ces produits ultimes de l'analyse que la synthèse de cet ordre de composés pourra être réalisée.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes établissent la transformation de l'alcool et de l'acide acétique en benzine et en naphtaline, et par conséquent la synthèse totale de ces deux carbures d'hydrogène.

SECTION IV.

DISTILLATION DES BUTYRATES ET DE QUELQUES AUTRES SUBSTANCES.

§ 1.

La production du gaz des marais, du gaz oléfiant, du propylène, etc., dans la distillation sèche du formiate de baryte et de l'acétate de soude, n'est pas un phénomène spécial aux formiates et aux acétates; un grand nombre d'autres matières organiques, distillées dans les mêmes conditions, fournissent également des carbures d'hydrogène, les uns obtenus par analyse et plus simples que la substance décomposée, les autres, au contraire, plus compliqués que la matière primitive, et formés par synthèse.

C'est ainsi que la distillation des butyrates donne naissance, non-seulement à des carbures renfermant moins de carbone dans leur formule que l'acide butyrique, tels que le gaz oléfiant, C^4H^4, et le propylène, C^6H^6, mais aussi à des carbures qui renferment une quantité de carbone égale ou même supérieure à celle de l'acide butyrique, tels que le butylène, C^8H^8, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$. Or, l'acide butyrique, et par conséquent les carbures pyrogénés qu'il forme, peut être engendré, par synthèse totale, au moyen des corps simples qui le constituent. En effet, cet acide butyrique, $C^8H^8O^4$, peut être formé, soit avec l'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, dérivé lui-même du butylène, C^8H^8 ; soit avec l'éther cyanhydrique de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, formé lui-même avec le propylène, C^6H^6 (1). La formation de l'acide butyrique se trouve donc ramenée soit à celle du butylène, soit à celle du propylène. Mais on a vu que le butylène et le propylène se produisent dans la distillation des acétates; l'acide acétique lui-même peut être formé au moyen de l'alcool, lequel dérive du gaz oléfiant, c'est-à-dire en définitive des corps élémentaires. On voit ici comment la synthèse, partant des corps simples, s'élève par degrés successifs à la formation de combinaisons organiques d'un ordre toujours plus compliqué.

(1) *Voir* Livre II, Chapitres I et II.

§ 2.

Distillation des butyrates. — On a soumis à la distillation sèche du butyrate de chaux et du butyrate de baryte purs, tantôt pris isolément, tantôt mélangés avec leur poids de fer métallique ou de chaux sodée. Les résultats obtenus en présence de la chaux sodée sont les plus nets possible, mais ce ne sont pas les plus favorables à la formation du butylène et de l'amylène, c'est-à-dire des carbures propres à la synthèse des composés plus compliqués que l'acide butyrique. Pour atteindre ce but, l'expérience montre qu'il est préférable de distiller le butyrate de baryte isolément, sans l'intervention d'aucune substance propre à simplifier sa décomposition en la dirigeant dans un sens déterminé.

Les appareils employés dans ces expériences sont analogues à ceux qui ont servi à la distillation des formiates et des acétates. Ils se composent de :

1°. Une cornue de grès contenant un poids de butyrate de baryte variable entre 500 grammes et 1 kilogramme;

2°. Deux flacons refroidis, destinés à condenser les liquides;

3°. Un flacon contenant de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ;

4°. Une éprouvette ovoïde contenant du brome sous une couche d'eau;

5°. Un flacon laveur contenant de la soude;

6°. Un ballon rempli d'alcool absolu bouilli, lequel est destiné à dissoudre les carbures analogues au gaz des marais; on dispose ce ballon dès que l'air est déplacé par les gaz pyrogénés, et, quand l'alcool paraît saturé, on enlève le ballon;

7°. La cuve à eau.

Quand la distillation est terminée, on examine séparément les bromures formés et l'alcool saturé des carbures non absorbables par le brome.

I. *Carbures non absorbables par le brome et solubles dans l'alcool.*

On dégage ces carbures de leur dissolution alcoolique, soit au moyen de l'ébullition, soit en ajoutant à la liqueur deux à

trois fois son volume d'eau bouillie, et l'on recueille les gaz développés. On les agite avec un peu de brome, puis avec de la potasse pour achever leur purification, et l'on procède à l'analyse.

Voici la composition du gaz obtenu (1) :

Gaz des marais, C^2H^4	50
Acétène, C^4H^6................	49
Azote........................	1
	100

Ces résultats démontrent la formation dans la distillation sèche des butyrates de carbures analogues au gaz des marais, mais dont l'équivalent est plus élevé.

II. *Bromures d'hydrogènes carbonés.*

On enlève à l'aide d'une lessive de soude l'excès de brome contenu dans l'éprouvette ovoïde, et l'on isole les bromures neutres correspondants aux carbures d'hydrogène. Le poids de ces bromures est très-notablement supérieur aux poids réunis de tous les autres liquides pyrogénés qui dérivent du butyrate de baryte. On distille les bromures, et l'on obtient, par une série systématique de distillations fractionnées :

1°. Une trace d'un bromure mêlé d'eau, volatil au-dessous de 130 degrés;

2°. Du bromure de gaz oléfiant, C^4H^4, volatil à 130 degrés;

3°. Du bromure de propylène, C^6H^6, volatil vers 145 degrés: ce produit est beaucoup plus abondant que tous les autres;

4°. Du bromure de butylène, C^8H^8, volatil vers 160 degrés et un peu au-dessus;

5°. Du bromure d'amylène, $C^{10}H^{10}$, volatil entre 175 et 180 degrés.

6°. Un mélange de bromures non volatils, qui paraissent répondre à des hydrogènes carbonés plus compliqués que l'amylène. Le poids de ce dernier mélange peut s'élever au quart ou au cinquième du poids total des bromures réunis.

On a régénéré les carbures d'hydrogène contenus dans les

(1) *Voir* les détails numériques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 193-198.

divers bromures volatils en les chauffant à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium.

Le bromure mêlé d'eau et volatil au-dessous de 130 degrés présente la composition du bromure de gaz oléfiant, $C^4 H^4 Br^2$.

De plus, il a régénéré du gaz oléfiant avec sa composition normale, $C^4 H^4$. Si ce bromure se volatilise au-dessous de 130 degrés, température normale de son ébullition, c'est en raison de la vapeur d'eau qui se forme simultanément.

Les bromures de gaz oléfiant et de propylène ont régénéré les carbures correspondants.

Le bromure de butylène a régénéré du butylène, $C^8 H^8$, car l'analyse du gaz obtenu a conduit à la composition suivante :

Butylène, $C^8 H^8$................	40
Carbure $C^8 H^{10}$.................	25
Hydrogène.....................	35
	100

La formation du butylène peut être contrôlée par une expérience d'un autre genre, qui consiste à changer le bromure de butylène, $C^8 H^8 Br^2$, en butylène monobromé, $C^8 H^7 Br$, en le distillant avec une solution alcoolique de potasse.

On obtient ainsi un liquide bromé neutre, insoluble dans l'eau, volatil un peu au-dessous de 100 degrés, et répondant à la composition $C^8 H^7 Br$.

Le bromure d'amylène préparé au moyen du butyrate de baryte, et séparé par la voie des distillations fractionnées, répond à la composition $C^{10} H^{10} Br^2$.

Distillé avec une solution alcoolique de potasse, il fournit un produit volatil un peu au-dessous de 120 degrés, lequel répond à la composition de l'amylène monobromé, $C^{10} H^9 Br$.

Enfin ce bromure régénère de l'amylène, $C^{10} H^{10}$.

Quant aux bromures moins volatils que le bromure d'amylène, leur décomposition par la chaleur ne permet pas de les isoler les uns des autres et de les purifier directement. Toutefois, on peut poursuivre leur étude en les transformant en composés plus volatils qui correspondent à chacun d'eux, c'est-à-dire en composés monobromés, analogues au butylène monobromé et à l'amylène monobromé.

Le point d'ébullition de ces composés monobromés est situé

60 à 80 degrés plus bas que le point d'ébullition des bromures primitifs, circonstance qui permet de les séparer, sans les décomposer, par la voie des distillations. On les forme en mélangeant les bromures moins volatils que celui d'amylène avec l'alcool absolu, puis avec la potasse. On distille lentement, on cohobe les premiers produits, on précipite par l'eau le liquide distillé, et on le soumet à de nouvelles distillations fractionnées. On a pu préparer ainsi, à l'aide des bromures peu volatils, l'amylène monobromé et les dérivés monobromés correspondants à des carbures plus condensés que l'amylène; c'est ce qu'indique leur point d'ébullition plus élevé et leur moindre richesse en brome. Malheureusement, ces derniers produits étaient trop peu abondants pour se prêter à une étude détaillée: on se borne à en signaler ici l'existence.

On a encore essayé de désoxyder l'acide butyrique par divers procédés, autres que l'emploi des alcalis. Les seuls résultats obtenus sont les suivants: d'une part, en faisant passer cet acide sur du fer chauffé au rouge sombre, on produit du gaz oléfiant et du propylène; d'autre part, en traitant par l'hydrogène naissant un dérivé bromuré de l'acide butyrique, on forme le carbure $C^8 H^{10}$.

Le dérivé bromuré s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant deux cents heures, dans des ballons épais et scellés, un mélange de 1 partie d'acide butyrique et de 15 parties de perbromure de phosphore. Puis on distille les produits: entre 185 et 190 degrés, passe un liquide particulier, dont la composition se rapproche de celle d'un tribromure butyrique, $C^8 H^7 Br^3$, dérivé de l'acide butyrique, $C^8 H^7 O^3, HO$, par substitution du brome à l'oxygène.

On a essayé de remplacer le brome de ce composé par l'hydrogène, en faisant intervenir le dernier gaz à l'état naissant, suivant un artifice analogue à celui qui permet de régénérer le gaz oléfiant de son bromure. Comme le tribromure butyrique est décomposable par l'eau avec régénération d'acide butyrique, on a tiré l'hydrogène d'un liquide hydrogéné autre que l'eau, à savoir le polysulfure d'hydrogène. Bref, on a fait réagir, à 275 degrés, dans des tubes scellés, le composé bromé sur du polysulfure d'hydrogène et sur du cuivre, employés simultanément.

La composition des gaz régénérés peut se représenter par un mélange d'hydrogène avec quelques centièmes du carbure $C^8 H^{10}$.

§ 3.

Distillation de l'acide oléique et du sucre. — La formation des carbures d'hydrogène dans la distillation des substances organiques en présence des alcalis, résulte de causes très-générales et, pour ainsi dire, indépendantes de la nature de la substance décomposée. Aussi, cette formation peut-elle s'observer dans les circonstances les plus multipliées et aux dépens des corps les plus divers. On rentre ici dans des phénomènes bien connus des chimistes, mais dont le caractère avait été regardé jusqu'ici comme purement analytique et propre à former des carbures plus simples que la substance décomposée. Aux résultats de ce genre déjà observés par un grand nombre de savants (1), on peut ajouter ceux que fournissent la distillation de l'acide oléique et la distillation du sucre.

La distillation de l'acide oléique est plus particulièrement destinée à donner un moyen facile et sûr pour préparer en grandes quantités les bromures de propylène, de butylène, d'amylène, et les carbures d'hydrogène liquides analogues, dont l'équivalent est plus élevé. On trouvera les détails de cette préparation dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 200-203.

Le sucre distillé en présence des alcalis développe les mêmes carbures, et cette formation présente un intérêt tout particulier : en effet, le sucre s'éloigne extrêmement, par ses propriétés et par sa composition, des acides gras et des divers corps employés dans les expériences précédentes. C'est un des produits les plus essentiels et les plus complexes de l'organisation végétale. Sa composition centésimale peut se représenter par du carbone uni aux éléments de l'eau, de même que celle de l'acide acétique. Il donne naissance à des carbures analogues à ceux que fournit cet acide, mais en proportion beaucoup moindre.

Pour les obtenir, il suffit de mélanger 1 kilogramme de sucre

(1) *Voir* l'Introduction, Section IV.

ou de glucose desséché, avec son poids de chaux sodée, et de distiller le tout dans une cornue, suivie d'appareils analogues à ceux qui ont été déjà décrits. Si l'on emploie le glucose, l'opération est beaucoup plus pénible, en raison d'une première réaction que l'alcali exerce sur cette substance.

Quand la décomposition est terminée, on trouve quelques grammes de bromures d'hydrogène carboné. En accumulant les produits de plusieurs opérations, on a pu séparer par distillation les bromures de gaz oléfiant, de propylène et de butylène. On a régénéré isolément les carbures contenus dans ces bromures, et l'on en a établi l'existence par les mêmes méthodes qui ont été déjà développées.

La production du gaz oléfiant dans la distillation du sucre donne lieu à une remarque assez piquante : chacun sait que le sucre n'a pu être changé jusqu'à présent en alcool que par la fermentation. Il n'en sera plus ainsi désormais, car le sucre fournit ici du gaz oléfiant, et ce gaz oléfiant peut être aisément changé en alcool; c'est-à-dire que l'alcool peut maintenant être formé au moyen du sucre, sans recourir à la fermentation.

RÉSUMÉ.

Jusqu'ici les carbures d'hydrogène ont toujours été formés par la destruction des combinaisons organiques. Par le fait de cette destruction, opérée en général sous l'influence de la chaleur, les éléments de la combinaison se partagent en deux portions inégales : une portion de son carbone et de son hydrogène se brûle complétement aux dépens de son oxygène, tandis que l'autre portion de ses éléments se sépare sous forme de principes plus combustibles que ne l'était la matière primitive. Ces principes sont généralement plus simples, non-seulement par leur composition, mais encore par le nombre d'équivalents de carbone que leur formule renferme. Dès lors,

procédé qui préside à leur formation, tel qu'on l'avait envisagé jusqu'à présent, est purement analytique; il ne permet pas de franchir le premier pas de la synthèse et de former de toutes pièces les carbures d'hydrogène, car il présuppose l'existence des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, combinaisons qu'il s'agit précisément de réaliser.

C'est ce qu'il est facile d'établir en rappelant comment la nature manifeste les carbures d'hydrogène et par quels procédés les chimistes les obtiennent aujourd'hui.

Le gaz des marais ou hydrogène protocarboné, $C^2 H^4$, comme son nom l'indique, résulte de la décomposition spontanée des débris végétaux accumulés au fond des eaux. Le grisou des houillères, le gaz inflammable qui sort de terre dans un grand nombre de localités, par exemple au mont Chimère, si célèbre dans l'antiquité, à Bakou, près de la mer Caspienne, où ce gaz est vénéré par les adorateurs du feu, enfin le gaz des salzes, ou volcans de boue, ne sont pas autre chose que de l'hydrogène protocarboné plus ou moins pur. Dans tous ces cas, il paraît se produire spontanément aux dépens des matières organiques.

Pendant longtemps cette source de gaz des marais a été la seule connue, et les chimistes ont été réduits à recueillir au sein des eaux stagnantes ce gaz, qu'ils ne savaient point former. Mais on est arrivé à reconnaître que le même gaz prend naissance dans la décomposition de la plupart des substances organiques par la chaleur. C'est ainsi qu'il se rencontre en abondance dans le gaz de l'éclairage obtenu en distillant la houille, c'est-à-dire une matière complexe d'origine organique. Depuis les expériences de M. Persoz, les chimistes préparent le gaz des marais en distillant les acétates en présence d'un excès d'alcali. On voit que tous ces procédés reposent sur la destruction d'un composé organique préexistant.

Le gaz oléfiant, $C^4 H^4$, se produit dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques, et plus particulièrement des matières peu oxygénées, telles que les résines, les corps gras, le caoutchouc, etc. : il fait partie du gaz de l'éclairage. En général, on le prépare avec l'alcool ordinaire, c'est-à-dire avec un produit de la fermentation du sucre.

Quant au propylène, $C^6 H^6$, au butylène, $C^8 H^8$, à l'amylène,

$C^{10}H^{10}$, et aux carbures analogues, ils se préparent, soit au moyen des alcools correspondants, soit par la distillation sèche d'un grand nombre de sels organiques, tous plus compliqués que les carbures résultants. Tous ces carbures se rattachent à une même série, qui part du gaz oléfiant : tous renferment le carbone et l'hydrogène unis à équivalents égaux, mais de plus en plus condensés.

La naphtaline, $C^{20}H^{8}$, et la benzine, $C^{12}H^{6}$, n'appartiennent pas à cette série; mais, de même que les carbures précédents, jusqu'à ce jour on ne les a extraits ou formés qu'avec des composés organiques, tels que le goudron de houille, les huiles, l'acide benzoïque, etc.

A ces procédés fondés sur l'analyse, on opposera les méthodes synthétiques développées dans ce Livre. Elles procèdent d'une manière tout à fait opposée, et conduisent à réaliser la synthèse complète des carbures d'hydrogène et celle des alcools.

En effet, on vient d'exposer comment :

Le gaz des marais, $C^{2}H^{4}$, peut être obtenu dans la distillation du formiate de baryte, lequel a été produit avec de l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte. Le gaz des marais est donc formé ici avec les éléments de l'eau et ceux de l'acide carbonique. On a également démontré la formation du gaz des marais au moyen du sulfure de carbone.

Le gaz oléfiant, $C^{4}H^{4}$, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte, c'est à-dire, en définitive, avec les éléments de l'eau et ceux de l'acide carbonique. On a également obtenu le gaz oléfiant au moyen du sulfure de carbone.

Le propylène, $C^{6}H^{6}$, a été formé dans la distillation du formiate de baryte, produit lui-même avec l'oxyde de carbone extrait du carbonate de baryte, c'est-à-dire avec les éléments de l'eau et ceux de l'acide carbonique.

Le butylène, $C^{8}H^{8}$, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$, ont été formés dans la distillation de l'acétate de soude, lequel dérive de l'alcool que l'on peut former au moyen du gaz oléfiant préparé par les procédés qui précèdent, c'est-à-dire avec les éléments de l'eau et ceux de l'acide carbonique.

La naphtaline, $C^{20}H^{8}$, a été formée au moyen du sulfure

de carbone, au moyen de l'alcool, au moyen de l'acide acétique; la benzine, $C^{12}H^{6}$, a été formée aussi au moyen de l'alcool et de l'acide acétique, lesquels peuvent être produits avec le gaz oléfiant, c'est-à-dire avec les éléments de l'eau et ceux de l'acide carbonique.

Le point de départ de la synthèse des composés organiques est donc assuré, et il ne reste plus qu'à remonter des carbures d'hydrogène aux composés oxygénés, c'est-à-dire à renverser les conditions ordinaires de la production de ces mêmes carbures.

LIVRE II.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS

ET

DES CORPS QUI EN DÉRIVENT.

LIVRE II.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS ET DES CORPS QUI EN DÉRIVENT.

On désigne sous le nom d'*alcool* tout composé neutre formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, apte à produire des éthers, c'est-à-dire apte à se combiner directement à un acide quelconque avec élimination d'eau et formation de composés neutres particuliers. Ces composés reproduisent leurs générateurs en fixant de nouveau les éléments de l'eau; analogues aux sels par certains caractères, ils s'en distinguent surtout parce qu'ils n'obéissent point aux lois de double décomposition dans les conditions ordinaires.

Les allures spéciales des alcools et des éthers ne permettent de les assimiler à aucune catégorie de composés minéraux : ils constituent un groupe distinct, et représentent, au même titre que les acides, les bases et les sels, une fonction chimique déterminée. Cette fonction est spéciale à la chimie organique. A ce point de vue, la synthèse des alcools au moyen des éléments est tout à fait indispensable, et elle est en même temps décisive : car elle prouve que les caractères propres des composés organiques sont dus au jeu des mêmes forces qui produisent tous les phénomènes de la chimie minérale.

On a vu dans l'Introduction comment l'alcool ordinaire, le type de ce groupe, est devenu la source d'une multitude de dérivés : éthers simples et composés, carbures d'hydrogène, radicaux métalliques composés, aldéhydes, acides, etc., tous formés au moyen de l'alcool, suivant des lois simples et régulières.

L'importance de l'alcool ordinaire s'est accrue par la découverte successive d'un grand nombre de principes analogues

désignés par le même nom générique, doués des mêmes propriétés générales, et donnant naissance à des composés semblables. Ces analogies sont telles, qu'il suffit de connaître les composés dérivés de l'alcool ordinaire pour prévoir l'existence, la formule et le mode de formation des composés correspondants formés par les autres alcools.

L'étude des alcools et de leurs dérivés comprend presque toute la chimie organique. D'une part, elle conduit à la connaissance des lois régulières en vertu desquelles les matières organiques se produisent et se métamorphosent; d'autre part, elle a pour conséquence la formation d'un nombre presque infini d'êtres artificiels, la fixation des cadres et des limites de la chimie organique, enfin la reproduction par l'art d'une multitude de principes naturels qui viennent se ranger dans les catégories établies par l'étude des principes artificiels.

C'est ainsi que les méthodes appliquées à l'étude des composés naturels et artificiels deviennent chaque jour plus exactes et plus étendues; elles donnent aux recherches une direction définitive, et en ramènent tous les résultats sous un petit nombre de points de vue généraux.

Ces points de vue, fondés par l'analyse, conduisent à la synthèse. En effet, les composés azotés artificiels sont presque tous ternaires ou quaternaires; ils résultent de l'union de l'ammoniaque et de l'acide azotique avec les principes oxygénés; tout tend à prouver qu'il en est de même des composés azotés naturels. Les principes oxygénés, à leur tour, peuvent être formés au moyen des alcools, dans un grand nombre de cas, sinon dans tous les cas.

Le problème général de la synthèse organique se trouve donc ainsi ramené à la synthèse des alcools. Cette synthèse s'exécute au moyen des carbures d'hydrogène.

Jusqu'ici les divers alcools avaient été produits par des voies très-diverses, au moyen de composés plus compliqués qu'ils ne l'étaient eux-mêmes, et sans être rattachés à ces composés par quelque relation générale et régulière.

Ainsi l'alcool méthylique ou esprit-de-bois, $C^2 H^4 O^2$, avait été rencontré parmi les nombreux produits de la distillation du bois, c'est-à-dire d'un ensemble de substances végétales organisées.

L'alcool ordinaire, $C^4 H^6 O^2$, est un produit normal et régulier de la fermentation du sucre; sa seule origine était donc tirée d'un principe immédiat extrait du règne végétal et que l'on ne sait pas former avec les éléments.

Les alcools amyliques, $C^{10} H^{12} O^2$, butylique, $C^8 H^{10} O^2$, propylique, $C^6 H^8 O^2$, étaient les produits accessoires, sinon accidentels, de la fermentation.

L'alcool caprylique, $C^{16} H^{18} O^2$, se formait dans la distillation de l'huile de ricin en présence des alcalis.

L'alcool éthalique, $C^{32} H^{34} O^2$, avait été obtenu au moyen du blanc de baleine, lequel résulte de la combinaison des acides gras avec cet alcool, etc.

A ces procédés si divers et tous analytiques, on va substituer un ensemble de méthodes directes et régulières qui permettent de former les alcools au moyen des carbures d'hydrogène.

Ainsi, on va former l'alcool méthylique, $C^2 H^4 O^2$, avec le gaz des marais, $C^2 H^4$;

Les alcools ordinaire, $C^4 H^6 O^2$, et propylique, $C^6 H^8 O^2$, avec le gaz oléfiant, $C^4 H^4$, et le propylène, $C^6 H^6$;

Enfin les alcools amylique, $C^{10} H^{12} O^2$, caprylique, $C^{16} H^{18} O^2$, éthalique, $C^{32} H^{34} O^2$, et probablement tous les autres, avec les carbures d'hydrogène correspondants, l'amylène, $C^{10} H^{10}$, le caprylène, $C^{16} H^{16}$, l'éthalène, $C^{32} H^{32}$, etc.

On peut donc réaliser la synthèse totale de tous les alcools dont les carbures d'hydrogène ont été produits, au moyen des corps simples qui les composent, c'est-à-dire des alcools méthylique, ordinaire, propylique, butylique, amylique, etc.

La synthèse des autres alcools résultera sans doute de celle des carbures d'hydrogène correspondants, au fur et à mesure que la synthèse de ces carbures plus compliqués s'accomplira par des méthodes analogues à celles qui réalisent la synthèse des carbures simples et fondamentaux.

C'est ainsi que la synthèse totale des carbures d'hydrogène conduit à la synthèse totale des alcools et de leurs dérivés, c'est-à-dire d'un nombre presque infini de combinaisons organiques, tant naturelles qu'artificielles, formées maintenant au moyen des corps simples qui les constituent.

Ce Livre est destiné à la description détaillée des expériences par lesquelles on peut réaliser la synthèse des alcools,

et à l'exposition résumée des liens synthétiques qui existent entre les alcools, leurs dérivés et les autres composés organiques.

Le premier Chapitre sera consacré à la synthèse des alcools proprement dits.

Le second Chapitre traitera de la formation des dérivés alcooliques.

Dans le troisième Chapitre on résumera brièvement les faits généraux relatifs aux alcools polyatomiques, à leur synthèse et à leurs dérivés.

Dans le quatrième Chapitre, on exposera l'étude d'un groupe particulier de composés analogues aux alcools, les phénols, dont le plus simple peut être formé synthétiquement.

CHAPITRE PREMIER.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS PROPREMENT DITS.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

Les alcools proprement dits, c'est-à-dire les alcools à 2 équivalents d'oxygène, connus jusqu'à ce jour, sont les suivants :

Première série, $C^{2n} H^{2n+2} O^2$.

Alcool méthylique, ou esprit-de-bois.........	$C^2 H^4 O^2$
Alcool éthylique, ou ordinaire..............	$C^4 H^6 O^2$
Alcool propylique.........................	$C^6 H^8 O^2$
Alcool butylique..........................	$C^8 H^{10} O^2$
Alcool amylique, ou huile de pommes de terre.	$C^{10} H^{12} O^2$
Alcool caprylique.........................	$C^{16} H^{18} O^2$
Alcool éthalique, ou éthal.................	$C^{32} H^{34} O^2$
Alcool cérotique..........................	$C^{54} H^{56} O^2$
Alcool mélissique.........................	$C^{60} H^{62} O^2$

Tous ces alcools peuvent se représenter par les éléments de l'eau unis à un carbure d'hydrogène, $C^{2n} H^{2n}$, formé dans les mêmes rapports que le gaz oléfiant. On avait même défini les alcools en général par cette composition, alors que l'on ignorait l'existence des alcools monoatomiques suivants et celle des alcools polyatomiques.

Deuxième série, $C^{2n} H^{2n} O^2$.

Alcool allylique..........................	$C^6 H^6 O^2$

C'est le seul terme connu.

Troisième série, $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool campholique, ou camphre de Bornéo... $C^{20}H^{18}O^2$
C'est le seul terme connu.

Quatrième série, $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

Cinquième série, $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Alcool benzylique........................ $C^{14}H^8O^2$
Alcool cyménique......................... $C^{20}H^{14}O^2$

Sixième série, $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Alcool cinnamique........................ $C^{18}H^{10}O^2$
Alcool cholestérique, ou cholestérine .... $C^{52}H^{44}O^2$

Chacune des formules générales qui précèdent représente non-seulement des alcools connus, mais encore un grand nombre d'autres alcools qui restent à découvrir dans la nature ou à former par les méthodes synthétiques.

§ 2.

La synthèse des alcools de la première série, les plus importants de tous, peut être réalisée en général au moyen des carbures d'hydrogène. Elle repose sur trois procédés fondamentaux.

1. Tantôt on combine un carbure d'hydrogène avec les éléments de l'eau, en passant par l'intermédiaire d'une combinaison sulfurique : c'est ainsi que peuvent être réalisées la synthèse de l'alcool ordinaire........... $C^4H^6O^2$
au moyen du gaz oléfiant......................... C^4H^4
et celle de l'alcool propylique.......... $C^6H^8O^2$
au moyen du propylène.......................... C^6H^6

$$C^{2n}H^{2n} + H^2O^2 = C^{2n}H^{2n+2}O^2.$$

2. Tantôt on unit d'abord le carbure d'hydrogène avec un hydracide, de façon à produire un éther :

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + HBr = \underset{\text{Éther propylbromhydrique}}{C^6H^7Br.}$$

Ce premier pas franchi, il est facile de remplacer l'hydracide par les éléments de l'eau, ce qui fournit en définitive l'alcool lui-même :

$$\underset{\text{Éther propylbromhydrique.}}{C^6 H^7 Br} + H^2 O^2 - H Br = \underset{\text{Alcool propylique.}}{C^6 H^8 O^2}.$$

On peut obtenir ainsi
l'alcool propylique .... $C^6 H^8 O^2$
avec le propylène .... $C^6 H^6$
l'alcool amylique.................... $C^{10} H^{12} O^2$
avec l'amylène................................ $C^{10} H^{10}$
l'alcool caprylique .... $C^{16} H^{18} O^2$
avec le caprylène.............................. $C^{16} H^{16}$
l'alcool éthalique.................... $C^{32} H^{34} O^2$
avec l'éthalène................. .... $C^{32} H^{32}$

Bref, ces deux procédés permettent d'obtenir, au moyen des carbures d'hydrogène formés dans les mêmes rapports que le gaz oléfiant, l'alcool ordinaire et tous les alcools dont l'équivalent est plus élevé.

3. Un seul, le plus simple de tous, l'alcool méthylique, ou esprit-de-bois, $C^2 H^4 O^2$, ne peut pas être formé de la même manière, parce que le carbure correspondant, qui en différerait par les éléments de l'eau, $C^2 H^2$, est inconnu, n'ayant été obtenu jusqu'ici ni par synthèse, ni même par aucun procédé. Mais on peut exécuter la synthèse de l'alcool méthylique au moyen d'un carbure d'hydrogène formé dans des proportions différentes de celles du gaz oléfiant, et par une méthode également générale.

Il suffit de fixer de l'oxygène sur le gaz des marais $C^2 H^4$
pour obtenir l'alcool méthylique.................. $C^2 H^4 O^2$

On passe encore ici par l'intermédiaire de l'éther chlorhydrique correspondant, $C^2 H^3 Cl$. Seulement cet éther, au lieu d'être formé par l'union du carbure avec l'hydracide, comme dans les exemples précédents, est produit par la substitution du chlore à l'hydrogène au sein du gaz des marais.

En définitive, ces trois procédés conduisent à la synthèse générale des alcools compris dans la première série. Cette synthèse est totale pour les alcools qui correspondent à des carbures formés avec les éléments.

§ 3.

La synthèse des autres séries est beaucoup moins avancée. Elle peut être obtenue cependant jusqu'à un certain point, à l'exception de celle de la cholestérine, en s'appuyant en partie sur les méthodes précédentes, en partie sur une quatrième méthode qui rattache les alcools aux aldéhydes et aux acides correspondants. Mais, dans aucun cas encore, elle ne remonte expérimentalement jusqu'aux corps simples eux-mêmes.

1. Ainsi l'alcool allylique..................... $C^6 H^6 O^2$
se forme au moyen de son éther iodhydrique ...... $C^6 H^5 I$
lequel présente vis-à-vis du propylène............ $C^6 H^6$
les mêmes relations de formule que l'éther méthylchlorhydrique.................................. $C^2 H^3 Cl$
vis-à-vis du gaz des marais...................... $C^2 H^4$

Mais l'expérience n'a point encore réussi à démontrer la transformation du propylène en alcool allylique, tandis qu'elle établit celle du gaz des marais en alcool méthylique.

De même l'alcool benzylique.................. $C^{14} H^8 O^2$
a pu être formé avec son éther chlorhydrique..... $C^{14} H^7 Cl$
dérivé par substitution du benzoène............. $C^{14} H^8$

2. Ce même alcool benzylique, l'alcool cyménique, l'alcool cinnamique et l'alcool campholique, ont été formés par une quatrième méthode, au moyen des aldéhydes correspondants.

Il suffit de fixer sur ces aldéhydes une certaine quantité d'hydrogène :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14} H^6 O^2} + H^2 = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14} H^8 O^2},$$

$$\underset{\text{Aldéhyde campholique.}}{C^{20} H^{16} O^2} + H^2 = \underset{\text{Alcool campholique.}}{C^{20} H^{18} O^2}.$$

La synthèse de ces quatre alcools est donc ramenée à celle de leurs aldéhydes. Or, trois de ces aldéhydes ont pu être produits par la désoxydation des acides benzoïque, cuminique, cinnamique :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14} H^6 O^4} - O^2 = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14} H^6 O^2}.$$

Le troisième, l'aldéhyde cinnamique, résulte encore de l'union directe des aldéhydes benzoïque et éthylique.

Quant au quatrième, l'aldéhyde campholique, ou camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^{2}$, il paraît se produire par l'oxydation d'un carbure d'hydrogène, le camphène, $C^{20}H^{16}$:

$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{20}H^{16}} + O^{2} = \underset{\text{Aldéhyde campholique.}}{C^{20}H^{16}O^{2}}.$$

En définitive, il suffira, pour compléter la synthèse des alcools précédents, de former avec les éléments, soit le benzoène et les carbures analogues, soit les acides benzoïque, cuminique, etc. Encore ces dernières formations se ramènent-elles probablement à celles du benzoène et des carbures du même genre. Or, ces carbures appartiennent à la même série que la benzine, $C^{12}H^{6}$, et leur synthèse totale pourra sans doute être démontrée dans des conditions analogues à celle de la synthèse de la benzine au moyen des corps simples qui la constituent.

§ 4.

Voici dans quel ordre on exposera les résultats de ce Chapitre :

Section II. — Synthèse de l'alcool méthylique.

Section III. — Synthèse de l'alcool ordinaire.

Section IV. — Synthèse de l'alcool propylique.

Section V. — Synthèse des alcools amylique, caprylique, éthalique.

Section VI. — On y traitera d'un problème général auquel aboutit l'une des méthodes employées dans les synthèses précédentes : on veut parler de la formation de l'alcool au moyen des éthers bromhydrique et hydrique.

Section VII. — Formation de l'alcool allylique.

Section VIII. — Formation des alcools benzylique, cyménique et cinnamique.

Section IX. — Formation de l'alcool campholique.

Section X. — Elle sera consacrée à la résolution d'un problème général lié intimement à la synthèse des alcools, et qui se présente souvent dans l'étude des principes oxygénés naturels et artificiels : il s'agit de déterminer par quelles méthodes on peut rechercher si ces principes oxygénés jouissent des propriétés des alcools. On fera l'application de ces mé-

thodes à la cholestérine, le seul des alcools proprement dits aujourd'hui connus qui ne se trouve point compris dans les synthèses précédentes.

SECTION II.

SYNTHÈSE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE, $C^2H^4O^2$ (1).

§ 1.

C'est au moyen de l'hydrogène protocarboné (gaz des marais), que l'on réalise la synthèse de l'alcool méthylique. On combine l'oxygène avec les éléments du gaz des marais :

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{C^2H^4} + O^2 = \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2}.$$

Cette fixation ne s'opère pas directement, car on ne sait point faire agir l'oxygène libre ou naissant sur le gaz des marais, si ce n'est pour en brûler complétement le carbone ou l'hydrogène. Mais on a recours à un artifice, à la formation d'une combinaison intermédiaire : on remplace d'abord une portion de l'hydrogène du carbure par du chlore, puis le chlore par de l'oxygène. Voici les motifs d'un semblable détour.

Le chlore agit dès la température ordinaire sur les composés hydrogénés; il peut en déplacer directement l'hydrogène et s'y substituer d'une manière graduelle et par équivalents successifs, tandis que l'oxygène est privé de ces diverses propriétés. C'est ainsi que l'action du chlore convenablement ménagée change le gaz des marais en éther méthylchlorhydrique :

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{C^2H^4} + Cl - H = \underset{\text{Éther méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl}.$$

Le chlore, une fois introduit parmi les éléments du carbure d'hydrogène, peut être déplacé, par la voie des réactions

(1) BERTHELOT, Synthèse de l'esprit de-bois, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 97; 1858.

lentes, sous forme d'acide chlorhydrique, et les éléments de l'eau se fixent aux lieu et place de cet acide éliminé :

$$\underset{\text{Éther méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + 2HO - HCl = \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2}.$$

D'où résulte en définitive l'union de l'oxygène avec les éléments du gaz des marais et sa transformation en alcool méthylique.

C'est ainsi que l'on parvient à la synthèse d'un alcool par une succession régulière de réactions définies.

Ce qui donne à la synthèse de l'alcool méthylique son caractère complet, c'est que le gaz des marais, composé binaire, peut être produit, non-seulement au moyen de l'alcool méthylique, substance plus compliquée que ne l'est ce carbure d'hydrogène, mais aux dépens d'une multitude de composés divers, et en particulier au moyen des corps simples qui le constituent.

Les réactions précédentes, faciles à pressentir, offrent de grandes difficultés dans leur réalisation, à cause de la nature gazeuse des substances sur lesquelles on opère, et de l'incertitude qui régnait jusqu'ici sur leur nature véritable et sur leur identité. Ces difficultés sont attestées, entre autres témoignages, par celui du savant expérimentateur qui a réussi le premier à remplacer une certaine proportion d'hydrogène par une proportion de chlore équivalente dans le gaz des marais. En effet, il disait en 1840 : « Tous les efforts tentés en vue de produire le chlorhydrate de méthylène ont échoué, soit qu'on ait agi avec le chlore gazeux, etc. (1). »

§ 2.

Formation de l'éther méthylchlorhydrique. — En faisant agir le chlore sur le gaz des marais, divers chimistes ont observé la formation d'un composé gazeux renfermant du chlore parmi ses éléments, mais ce gaz n'a jamais été l'objet d'aucune

---

(1) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 96; 1840.
Les mots chlorhydrate de méthylène et éther méthylchlorhydrique sont synonymes.

analyse ni d'aucun examen approfondi; plusieurs auteurs l'ont regardé comme présentant la composition de l'éther méthylchlorhydrique, avec lequel il serait, non identique, mais seulement isomère.

C'est ce composé que l'on prend pour point de départ. Pour l'obtenir, on mélange à volumes égaux, dans des flacons de 1 litre, 40 litres de chlore et 40 litres de gaz des marais purifié par l'acide sulfurique et recueilli sur l'eau. On place les flacons, exactement bouchés, dans un lieu où ils puissent recevoir la lumière solaire réfléchie irrégulièrement, sur un mur par exemple.

Cette précaution est sinon nécessaire, du moins fort utile. En effet, sous l'influence de la lumière diffuse, telle qu'on l'obtient dans l'intérieur d'un laboratoire et même au bout d'une semaine (novembre), les deux gaz ne se sont pas combinés; au contraire, la lumière solaire directe détermine presque toujours l'explosion du mélange avec flamme et dépôt de charbon. Mais on réussit mieux en tempérant cette dernière action : sous l'influence de la lumière solaire irrégulièrement réfléchie, le mélange gazeux ne tarde pas à se décolorer entièrement par suite de la combinaison de ses éléments.

On ouvre les flacons sur le mercure, pour éviter l'action dissolvante de l'eau, et l'on y introduit des fragments de potasse et quelques gouttes d'eau; le volume gazeux se trouve ainsi réduit à peu près à moitié. Le gaz qui reste renferme l'éther méthylchlorhydrique, qu'il est nécessaire d'isoler par une nouvelle série de manipulations, car ce corps ainsi préparé est loin d'être pur. Dans ces expériences, il n'a jamais formé plus du tiers du résidu gazeux ; le surplus consistait en gaz des marais inaltéré, et souvent en hydrogène. La conservation de cette portion de gaz des marais s'explique par une attaque irrégulière du chlore : une partie seulement s'est changée en éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl, tandis qu'une autre partie, absorbant une plus grande proportion de chlore, a formé un produit liquide dont les propriétés se rapprochent de celles du perchlorure de carbone, C^2Cl^4.

Il est donc nécessaire d'isoler le gaz chloré pour en établir la nature avec exactitude. Dans ce but, on agite le mélange gazeux avec de l'acide acétique cristallisable, dans la propor-

tion de 250 grammes du dissolvant par 8 litres de ce mélange. On fait passer le gaz successivement dans des flacons de 1 litre renversés sur le mercure et contenant le dissolvant ; on agite, puis on rejette le résidu gazeux dans l'atmosphère à l'aide d'un siphon renversé.

L'acide acétique, soumis à l'ébullition, dégage la plus grande partie du gaz qu'il a dissous; on peut extraire le reste en saturant l'acide par une lessive de soude très-concentrée. On recueille le gaz sur le mercure et on l'agite avec quelques morceaux de potasse humectée pour enlever les vapeurs d'acide acétique. On obtient, en définitive, un gaz doué d'une odeur spéciale, combustible avec une flamme verte caractéristique, en produisant de l'acide chlorhydrique, soluble dans environ $\frac{1}{4}$ de son volume d'eau, dans $\frac{1}{35}$ de son volume d'alcool absolu, dans $\frac{1}{40}$ de son volume d'acide acétique cristallisable, liquéfiable à — 30 degrés, etc. ; en un mot, présentant les mêmes propriétés que l'éther méthylchlorhydrique. Il en possède également la composition, car 1 volume de ce gaz, brûlé dans l'eudiomètre, a fourni 1 volume d'acide carbonique en absorbant très-sensiblement 1 $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

$$C^2H^3Cl + O^6 = C^2O^4 + 2HO + HCl.$$

§ 3.

Formation de l'alcool méthylique. — L'identité de l'éther méthylchlorhydrique et du composé chloré dérivé du gaz des marais étant ainsi reconnue par l'analyse et par l'étude des propriétés physiques, il reste à la contrôler en transformant ce composé en alcool méthylique. On a opéré cette transformation, d'une part sur le gaz isolé par l'intermédiaire de l'acide acétique, et d'autre part sur le mélange gazeux brut qui n'avait subi l'action d'aucun dissolvant.

Trois procédés permettent de changer l'éther méthylchlorhydrique en alcool méthylique.

1°. Cet éther, dissous dans l'acide acétique cristallisable, et chauffé à 200 degrés avec l'acétate de soude, se change en éther méthylacétique, $C^6H^6O^4$:

$$C^2H^3Cl + C^4H^3NaO^4 = C^6H^6O^4 + NaCl.$$

Mais ce procédé n'est guère applicable à des poids quelque peu considérables de matière.

2°. L'éther méthylchlorhydrique, chauffé à 100 degrés pendant une semaine avec une solution aqueuse de potasse, régénère l'alcool méthylique :

$$C^2H^3Cl + KO + HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

Pour isoler cet alcool, on distille la dissolution alcaline, et l'on recueille un volume de liquide égal au dixième de cette dissolution. On ajoute à ce produit son volume de carbonate de potasse en cristaux transparents : le carbonate se dissout en tout ou en partie, en s'unissant à l'eau, et l'alcool méthylique se sépare, pourvu qu'il ne soit pas renfermé dans un volume d'eau supérieur au triple de son propre volume. Dans ce dernier cas, on distille de nouveau le produit, on en recueille seulement le tiers, puis on ajoute du carbonate de potasse cristallisé dans la partie distillée.

Par ce procédé, en opérant sur 2 litres d'éther méthylchlorhydrique gazeux, on a pu isoler près de 2 grammes d'alcool méthylique. Cette proportion est très-inférieure au poids de l'alcool régénéré réellement; mais la perte s'explique par la volatilité de l'alcool méthylique et par la surface énorme des vases que réclament les expériences sur les corps gazeux.

Aussi a-t-on cru préférable d'engager cet alcool dans une combinaison fixe, douée de propriétés caractéristiques et susceptible d'être isolée par l'évaporation de sa dissolution.

3°. Pour atteindre ce but, on fait agir à 100 degrés sur l'éther méthylchlorhydrique un mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'argent ou de mercure ; il se forme de l'acide méthylsulfurique.

L'emploi simultané de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent paraît nécessaire; car l'acide sulfurique concentré ne décompose l'éther méthylchlorhydrique ni à froid, ni à 100 degrés, ni même à la température à laquelle cet acide commence à attaquer le mercure; le sulfate d'argent humide n'agit pas sensiblement à 100 degrés. Au contraire, un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'argent ou de mercure absorbe à 100 degrés le gaz méthylchlorhydrique dans l'espace de quelques heures. Le mélange d'acide sulfurique et de sulfate de

mercure agit même à froid; en six jours, l'absorption est totale; une agitation prolongée (500 secousses) n'active pas cette absorption.

L'efficacité d'un tel mélange paraît due au concours simultané de deux affinités puissantes, celle du chlore pour l'argent ou le mercure, et celle de l'acide sulfurique pour l'alcool qui tend à se former.

Voici comment on exécute l'expérience : dans un ballon de 2 litres, à long col, on introduit 20 grammes de sulfate de mercure ou d'argent, puis 18 grammes d'acide sulfurique concentré ; on étrangle le col en deux points, de façon à obtenir un renflement compris entre deux parties effilées; on fait le vide dans le ballon au moyen d'une machine pneumatique, et l'on met ce ballon en communication avec des flacons de 1 litre placés sur le mercure et contenant le gaz. On en remplit le ballon jusqu'à ce que la pression y soit un peu supérieure à la pression atmosphérique; on détache les robinets et on ferme aussitôt le ballon à la lampe en étirant l'étranglement du col. On dispose une douzaine de ces ballons dans des chaudières pleines d'eau, et on les chauffe à 100 degrés pendant un jour. Cela fait, on ouvre les ballons, on en délaye le contenu dans l'eau, en évitant toute élévation notable de température, et l'on sature par le carbonate de baryte; on ajoute un peu de baryte pour précipiter complétement l'oxyde métallique. On filtre, on ajoute de l'acide sulfurique étendu pour saturer l'excès de baryte, puis du carbonate de baryte pour reproduire la neutralité de la liqueur, et on évapore avec ménagements.

Le liquide concentré fournit du méthylsulfate de baryte cristallisé et parfaitement défini. Avec ce sel, il est facile de préparer, soit l'alcool méthylique, soit l'éther méthylbenzoïque, soit l'éther méthyloxalique, caractérisé par sa cristallisation.

On a réalisé cette série d'expériences sur l'éther méthylchlorhydrique préparé avec le gaz des marais, et l'on a obtenu les divers composés caractéristiques qui précèdent : méthylsulfate de baryte, éther méthyloxalique, éther méthylbenzoïque, alcool méthylique.

SECTION III.

SYNTHÈSE DE L'ALCOOL ORDINAIRE, $C^4 H^6 O^2$ (1).

---

§ 1.

La synthèse de l'alcool ordinaire s'exécute en fixant sur le gaz oléfiant les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Gaz oléfiant.}}{C^4 H^4} + 2\,HO = \underset{\text{Alcool.}}{C^4 H^6 O^2}.$$

Cette combinaison ne s'opère point directement, mais par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. On unit le gaz oléflant avec cet acide dans des conditions spéciales; puis on décompose par l'eau la combinaison formée tout d'abord, et l'on obtient l'alcool.

Cette entreprise n'est point sans offrir des difficultés inattendues, qui pendant longtemps ont déjoué toutes les tentatives des chimistes. Voici la nature de ces difficultés, qui n'avaient point été aperçues tout d'abord. Divers savants (2) reconnurent que le gaz oléfiant pouvait se combiner avec l'acide sulfurique, et particulièrement avec cet acide anhydre. Les corps ainsi formés sont analogues par leur composition avec celui qui résulte de l'union de l'acide sulfurique et de l'alcool, c'est-à-dire avec l'acide éthylsulfurique (3); l'un d'eux, l'acide iséthionique, présente exactement la même composition. Aussi avait-on cru dans le principe pouvoir assimiler entièrement, et parfois même confondre ces acides avec l'acide éthylsulfurique. Mais les analogies ne vont pas plus loin que les formules.

Une différence complète de réactions et de propriétés sépare l'acide éthylsulfurique véritable des combinaisons préparées entre le gaz oléfiant et l'acide sulfurique anhydre. En effet, pour se borner à la propriété qui se rapporte le plus directe-

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 385; 1855.

(2) MM. Faraday, Regnault, Magnus.

(3) Synonyme : acide sulfovinique.

ment à l'objet actuel, l'acide éthylsulfurique peut se décomposer en présence de l'eau et régénérer l'alcool, tandis que les autres composés obtenus jusqu'ici entre le gaz oléfiant et l'acide sulfurique sont privés de cette propriété. Aussi, toutes les expériences tentées jusqu'à présent dans le but de régénérer l'alcool avec ces composés avaient constamment échoué (1).

On a été conduit à faire de nouveaux essais par l'étude des combinaisons que le propylène, C^6H^6, carbure d'hydrogène analogue au gaz oléfiant, forme directement avec les acides chlorhydrique et sulfurique. Ces essais, effectués dans des conditions nouvelles et très-particulières, ont permis de préparer, au moyen du gaz oléfiant et de l'acide sulfurique, un acide éthylsulfurique véritable, doué de la propriété de régénérer l'alcool.

La synthèse de l'alcool au moyen du gaz oléfiant repose sur le jeu des mêmes affinités qui président à la formation analytique du gaz oléfiant au moyen de l'alcool, car les seules affinités relatives mises en œuvre dans les deux cas sont celles de l'acide sulfurique, de l'alcool, de l'eau et du gaz oléfiant.

Ainsi le même corps, l'acide sulfurique, unit et décompose : à 170 degrés, il détermine la décomposition de l'alcool en eau et en gaz oléfiant, et ce même acide, dans des conditions qui vont être définies, détermine, à la température ordinaire, la formation de l'alcool par la combinaison de l'eau et du gaz oléfiant. L'état spécial qui précède immédiatement ces deux phénomènes opposés paraît caractérisé par la production d'une même combinaison, l'acide éthylsulfurique.

§ 2.

Formation de l'alcool. — La formation de l'alcool au moyen du gaz oléfiant a été exécutée par le procédé suivant. On a rempli de gaz oléfiant pur (2) un ballon vide de 31 à 32 litres;

---

(1) *Voir* MAGNUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 151 et 161; 1833. — BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, t. VI, p. 594 et 599; 1850. — LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 185; 1835; t. LXIII, p. 155; 1836; t. LV, p. 120; 1834.

(2) Ce gaz, recueilli dans un gazomètre plein d'eau, ne contenait pas un volume appréciable de vapeur d'éther, comme on s'en est assuré en le mesurant et

on y a versé en plusieurs fois 900 grammes d'acide sulfurique pur et bouilli, puis quelques kilogrammes de mercure, et l'on a soumis le tout à une agitation violente et continue. Le gaz oléfiant s'est absorbé graduellement. Après 53000 secousses, l'absorption devenant trop lente, on arrêta l'opération. Elle avait duré quatre jours; 30 litres de gaz oléfiant se trouvaient absorbés; l'acide avait pris une odeur et une teinte analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool; il se troublait de même très-légèrement par l'eau.

Durant cette expérience, pour en suivre la marche, on mettait de temps en temps le robinet du ballon en communication avec un flacon de 1 litre rempli d'air. Ce flacon communiquait lui-même par un siphon avec un réservoir d'eau. On ouvrait le robinet, l'air du flacon rentrait dans le ballon, et l'eau du réservoir le remplaçait. On pouvait ainsi mesurer le volume du gaz oléfiant graduellement absorbé et maintenir dans l'intérieur du ballon la pression égale, ou à peu près, à la pression atmosphérique : précaution utile et peut-être nécessaire. De temps en temps, on contrôlait la donnée qui précède par l'analyse d'un petit volume du gaz du ballon, prélevé au moyen du flacon précédent rempli d'eau et disposé en aspirateur.

L'air du ballon analysé à la fin de l'expérience présentait (abstraction faite du gaz oléfiant) la composition normale. La petite quantité de gaz oléfiant, encore mélangée à cet air, conservait la propriété d'être absorbable, soit par le brome, soit par l'acide sulfurique concentré avec le concours de l'agitation.

L'absorption terminée, on a ajouté à l'acide sulfurique 5 à 6 volumes d'eau, on a filtré le liquide et on l'a distillé. A la suite de distillations réitérées et de traitements successifs du produit distillé par le carbonate de potasse, ce qui avait pour but d'en séparer la partie aqueuse, on a obtenu finalement 52 grammes d'alcool. D'après leur densité, ils correspondaient à 45 grammes

---

l'agitant pendant une ou deux minutes avec de l'acide sulfurique concentré. Le brome l'absorbait à un centième près. Pour plus de précaution, il a été lentement dirigé dans le ballon vide à travers plusieurs tubes de Liebig, les uns remplis de potasse, les autres d'acide sulfurique.

d'alcool absolu. Ce poids représente les $\frac{3}{4}$ du gaz oléfiant absorbé (1). Le reste s'est perdu dans les manipulations.

L'alcool ainsi régénéré possède un goût et une odeur spiritueux, avec une nuance pénétrante et comme poivrée qui se retrouve dans la distillation des éthylsulfates.

Il distille presque en totalité de 79 à 81 degrés; il brûle sans résidu avec la flamme ordinaire de l'alcool. Il dissout abondamment le chlorure de calcium et se mêle avec l'eau en toutes proportions. L'acide sulfurique ne le colore pas sensiblement à froid.

§ 3.

Épreuves de vérification. — I. Les réactions et les propriétés des composés qu'il forme achèvent de le caractériser. En effet, un poids de cet alcool, répondant à $3^{gr},1$ d'alcool absolu, distillé avec de l'acide sulfurique et du sable, a fourni $1^{lit},5$ de gaz renfermant $1^{lit},25$ de gaz oléfiant pur, c'est-à-dire les $\frac{5}{6}$ de la quantité de gaz oléfiant représentée par ce poids d'alcool : ces résultats ne diffèrent pas de ceux que donne l'alcool ordinaire.

Le gaz oléfiant ainsi préparé possède les propriétés normales : il est absorbé par l'acide sulfurique (3000 secousses par flacon de 1 litre ou moins), par le brome, par l'iode en formant un iodure solide caractéristique. Recueilli au début, il fournit par détonation 2 volumes d'acide carbonique en absorbant 3 volumes d'oxygène.

II. 10 parties en poids de cet alcool (regardé comme absolu) ont été distillées avec un mélange d'acides acétique et sulfurique ; après addition de potasse au produit distillé, on a obtenu 20 parties d'éther acétique brut. Le calcul indique, pour 10 parties d'alcool, 19 parties d'éther acétique anhydre.

Cet éther acétique, traité par la potasse à 100 degrés, s'est décomposé rapidement, et a reproduit de l'acide acétique et de l'alcool doué d'une odeur tout à fait franche. L'alcool était ainsi reformé pour la troisième fois.

---

(1) 100 grammes d'acide sulfurique peuvent absorber jusqu'à $6^{l},7$ (120 volumes) de gaz oléfiant : c'est environ $\frac{1}{8}$ d'équivalent. Toutefois il est bon de doubler la dose d'acide pour arriver à une absorption totale.

III. Ces divers caractères ne laissent aucun doute sur la nature du liquide préparé avec le gaz oléfiant. Cependant, pour acquérir une certitude plus grande, on a varié les expériences.

On a cherché surtout à établir, avec plus de certitude encore que dans les essais précédents, d'une part la pureté du gaz oléfiant, au point de vue des vapeurs d'éther ou d'alcool qu'il pourrait encore retenir, et d'autre part son absorption totale par l'acide sulfurique.

1°. On a recueilli le gaz oléfiant dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique concentré et on a déplacé seulement les $\frac{3}{4}$ de cet acide, puis on a agité pendant quelques minutes le gazomètre, et l'on a dirigé le gaz dans des flacons placés sur le mercure. A ce moment on a introduit de l'acide sulfurique dans ces flacons et l'on a agité vivement : au bout de 3000 secousses par flacon, l'absorption du gaz oléfiant était complète. Un faible résidu gazeux, resté dans les flacons, n'était pas affecté par le brome; analysé par détonation, il s'est trouvé formé par un mélange d'oxyde de carbone et d'air, sans autre gaz.

2°. Le gaz, recueilli et purifié dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique, a été dirigé lentement à travers de l'acide sulfurique fumant contenu dans un tube de Liebig : une portion a été absorbée par l'acide fumant; une autre partie du gaz a échappé à l'action de ce liquide. C'est cette dernière portion que l'on a absorbée ensuite par l'acide sulfurique ordinaire, au moyen de l'agitation.

3°. On a préparé le gaz oléfiant en faisant réagir sur son iodure, composé cristallisé exempt d'oxygène, le mercure et l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4I^2 + 4\,Hg = C^4H^4 + 2\,Hg^2I.$$

L'expérience se fait à la température ordinaire; elle est complète en treize jours. On a ensuite absorbé par l'acide sulfurique le gaz obtenu.

L'acide sulfurique uni au gaz oléfiant dans chacune des opérations précédentes a été étendu d'eau et saturé, tantôt par du carbonate de baryte, tantôt par du carbonate de chaux. Le liquide filtré et évaporé a produit des éthylsulfates.

IV. Voici quelques détails sur ces composés.

Le sel de baryte analysé présente la composition normale (1):

$$S^2O^6, C^4H^4, HO, BaO + 2Aq.$$

Ce sel perd son eau dans le vide sans s'acidifier; sa dissolution peut être évaporée à sec, sans qu'il se décompose. Cette double propriété le rapproche de l'éthylsulfate de baryte (variété stable à 100 degrés); il en présente d'ailleurs la composition; de plus, la forme cristalline de ces deux sels, leurs clivages, leurs angles et leurs modifications, enfin l'action qu'ils exercent sur la lumière, sont exactement les mêmes. Ces deux sels sont donc identiques.

Le sel de chaux est un éthylsulfate correspondant au sel de baryte. Il a paru plus stable que l'éthylsulfate de chaux ordinaire; car il peut être séché dans le vide, et même, si l'on opère avec précaution, sa dissolution peut être évaporée à sec à feu nu, sans qu'il se décompose. Sa composition répond à la formule

$$S^2O^6, C^4H^4, HO, CaO + 2Aq.$$

On a préparé par des procédés très-variés ce même sel calcaire :

1°. Avec le gaz oléfiant et l'acide sulfurique ordinaire;

2°. Avec l'éthylsulfate de baryte stable;

3°. Avec l'éthylsulfate de chaux ordinaire dissous dans l'eau et soumis à des ébullitions répétées : ce procédé, qui a permis à Gerhardt de découvrir l'éthylsulfate de baryte stable (2), ne fournit que des traces de l'éthylsulfate de chaux correspondant.

4°. Avec le mélange d'acide sulfurique (3 à 4 volumes) et d'alcool (1 volume), qui a dégagé presque tout son gaz oléfiant.

Quelle qu'en soit l'origine, cet éthylsulfate de chaux présente les mêmes propriétés, le même aspect, la même cristallisation sous l'apparence de plaques et d'écailles feuilletées, la même stabilité, la même réaction propre aux éthylsulfates

(1) *Voir* les détails numériques de cette analyse et des suivantes, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 392 et suivantes.

(2) *Précis de Chimie organique*, t. I, p. 366; 1844.

C'est ce sel que l'on obtient le plus généralement dans les laboratoires.

formation de l'éther benzoïque. Dans tous les cas, cet éthylsulfate de chaux est tantôt déliquescent, tantôt efflorescent à quelques heures d'intervalle, suivant la température et l'état hygrométrique de l'air.

On fera remarquer la relation qui existe entre deux des procédés de préparation indiqués plus haut : préparation au moyen du gaz oléfiant et de l'acide sulfurique : préparation au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui a dégagé presque tout son gaz oléfiant.

Cette formation du même composé dans les deux cas semble indiquer un état moléculaire commun produit par le jeu d'affinités identiques.

V. Distillé avec l'acétate de soude, l'éthylsulfate de baryte fourni par le gaz oléfiant a produit de l'éther acétique ; avec le butyrate de potasse, de l'éther butyrique ; avec le benzoate de potasse, de l'éther benzoïque.

On unit ainsi par double décomposition l'hydrogène bicarboné aux acides. En effet, l'analyse du dernier éther s'accorde exactement avec la formule

$$C^{14}H^6O^4, C^4H^4.$$

Cet éther benzoïque bout à 210 degrés. Traité par la potasse, il régénère de l'acide benzoïque et de l'alcool : liquide volatil, se mêlant à l'eau en toutes proportions, s'en séparant par l'addition du carbonate de potasse, brûlant avec une flamme jaunâtre, doué d'un goût et d'une odeur caractéristiques, fournissant, par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique, de l'éther butyrique.

On a également préparé de l'éther benzoïque avec les sels provenant de chacune des opérations précédentes. Cette préparation s'exécute au bain d'huile entre 200 et 250 degrés.

VI. On a contrôlé les expériences qui précèdent par diverses vérifications :

1°. A un volume d'air mesuré on a ajouté de l'éther ; le volume du gaz s'est aussitôt accru ; puis on a agité avec l'acide sulfurique ordinaire. Une minute d'agitation suffit pour ramener le gaz à son volume initial. La même expérience, exécutée en remplaçant l'air par du gaz oléfiant, a fourni le même résultat. Il suffit même d'agiter l'air saturé de vapeur d'éther,

avec une quantité d'eau suffisante, pour le dépouiller de tout volume appréciable de cette vapeur. Ces vérifications prouvent que le gaz oléfiant employé ne retenait pas de vapeur d'éther. D'ailleurs, les résultats obtenus avec l'iodure de gaz oléfiant sont tout à fait à l'abri de cette objection.

2°. L'acide fumant employé dans la deuxième expérience (p. 106) a produit un sel calcaire déliquescent assez abondant, d'une grande stabilité (iséthionate). Ce sel, distillé avec du benzoate de potasse, ne fournit pas d'éther benzoïque, mais seulement de l'acide benzoïque, jauni par une trace d'une substance odorante particulière, probablement sulfurée. Ce même sel, distillé avec du chlorure de baryum, ne produit pas d'éther chlorhydrique. Traité par divers agents réducteurs, il n'a fourni ni alcool ni éthers.

Ces expériences s'accordent avec celles de M. Magnus et d'autres chimistes; elles prouvent que l'iséthionate, bien qu'isomère avec l'éthylsulfate, présente des propriétés chimiques tout à fait différentes, et ne fournit pas, par les procédés connus jusqu'à ce jour, le moyen de régénérer l'alcool.

Le rapport entre les éthylsulfates et les iséthionates paraît être le même que celui qui existe entre les éthylsulfates et les benzinosulfates, entre l'éther nitrique et la nitrobenzine, entre l'éther méthylformique et l'acide acétique, etc. En effet, parmi ces corps, formés en apparence de la même manière et suivant une équation chimique pareille, les uns, d'après toutes leurs réactions, semblent contenir deux groupes moléculaires distincts, tandis que les autres n'en renferment qu'un seul.

§ 4.

Synthèse totale de l'alcool. — Dans le but d'expérimenter un bicarbure d'hydrogène d'une autre origine, on a employé du gaz oléfiant tantôt préparé par synthèse totale, tantôt extrait du gaz de l'éclairage.

Voici comment on opère dans ce dernier cas : on fait réagir le mélange gazeux sur l'iode, pour fixer le gaz oléfiant, puis on décompose la combinaison par la potasse.

Dans un ballon de 60 litres, on a introduit 100 grammes d'iode, et l'on y a fait passer 300 à 400 litres de gaz de l'éclairage

seul volume : composition comparable à celle de l'éther chlorhydrique de l'alcool ordinaire.

En effet ce dernier éther, dirigé par Thenard dans un tube chauffé au rouge sombre, s'est séparé en volumes égaux d'acide chlorhydrique et de bicarbure d'hydrogène (1) :

$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl.$$

On peut renverser cette expérience en en changeant les conditions. Il suffit de chauffer le gaz oléfiant à 100 degrés, pendant cent heures, avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique saturée à froid, pour l'absorber complétement et former un liquide doué des propriétés de l'éther bromhydrique.

Ce résultat peut être atteint beaucoup plus aisément avec le propylène, car la combinaison de ce gaz avec les hydracides commence déjà à s'opérer dès la température ordinaire, et mieux encore à 100 dégrés.

D'ailleurs, quand on possède les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique correspondants à un alcool déterminé, rien n'est plus facile que d'obtenir cet alcool lui-même, comme on le verra dans la sixième Section du présent Chapitre.

Toutes ces transformations s'exécutent avec le secours du temps et du contact prolongé des corps réagissants : en un mot, elles reposent sur l'emploi des actions lentes, si efficaces en chimie organique.

La synthèse de l'alcool propylique au moyen du propylène a été réalisée, non-seulement avec le gaz pur préparé à l'aide de la glycérine, comme il va être dit, mais encore avec le propylène préparé dans la distillation des acétates (2). Cette dernière expérience démontre la formation du propylène et de l'alcool propylique au moyen des corps simples qui le constituent.

---

(1) THENARD, *Traité de Chimie*, 2e édition, t. III, p. 283 ; 1818.

Voir aussi COLIN et ROBIQUET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. I, p. 352 ; 1816.

Cette décomposition commence déjà à s'opérer à 360 degres en présence du chlorure de calcium cristallisé, sans qu'il y ait dépôt de charbon. BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 69 ; 1853.

(2) *Voir* Livre I, p. 60.

§ 2.

Du propylène. — On exposera d'abord la préparation du propylène pur et ses propriétés essentielles : détails nécessaires, car il s'agit d'un gaz très-important, et cependant à peine connu (1).

Le propylène peut être préparé à l'état de pureté en faisant réagir le propylène iodé sur le mercure et l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Propylène iodé.}}{C^6H^5I} + Hg^4 + HCl = \underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + Hg^2I + Hg^2Cl.$$

Le propylène iodé, C^6H^5I, s'obtient en faisant agir l'iodure de phosphore sur la glycérine.

On prépare l'iodure de phosphore en dissolvant dans le sulfure de carbone 25 grammes de phosphore et 200 grammes d'iode, et en évaporant le dissolvant dans un courant d'acide carbonique sec. On prend alors 50 grammes de cet iodure et 50 grammes de glycérine sirupeuse ; on mêle le tout dans une cornue tubulée. On commence la réaction à l'aide d'une légère chaleur, et l'on recueille dans un récipient refroidi environ 30 grammes de propylène iodé.

Le produit brut, introduit dans un petit ballon avec 150 grammes de mercure et 50 à 60 grammes d'acide chlorhydrique fumant, ne tarde pas à dégager du propylène, surtout avec le concours initial d'une très-légère chaleur. On obtient par là 3 litres environ de gaz propylène. On le purifie en le lavant dans une eau alcaline, puis en le dirigeant à travers un tube refroidi à — 40 degrés, dans lequel se condensent quelques traces d'une vapeur étrangère.

La composition de ce gaz, C^6H^6, est établie par son analyse eudiométrique et par la détermination de sa densité; elle est confirmée par sa production au moyen du propylène iodé, C^6H^5I, et par l'analyse de sa combinaison avec l'iode, $C^6H^6I^2$.

Le propylène, à l'état de pureté, possède une odeur parti-

---

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257 ; 1855.

culière, comme phosphorée, analogue à certains égards à celle des grèves marines. Cette odeur se confond avec celle du gaz oléfiant purifié. La saveur du propylène est douceâtre et suffocante.

Refroidi à — 40 degrés, le propylène ne change pas d'état; mais il peut être liquéfié par une compression convenable.

Le propylène est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans la plupart des liquides organiques. Ainsi l'alcool absolu, l'essence de térébenthine, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, etc., peuvent en dissoudre de 12 à 18 volumes. Cette grande solubilité le rapproche au point de vue physique des vapeurs facilement condensables.

§ 3.

Formation de l'alcool propylique. — Voici comment le propylène peut être transformé en alcool propylique par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

Le propylène, dirigé dans un tube de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur et bouilli, est absorbé presque aussi aisément que l'acide carbonique par la potasse; en même temps se produit un dégagement de chaleur. 35 grammes d'acide peuvent absorber ainsi près de 4 litres de gaz (200 volumes ou $\frac{1}{4}$ d'équivalent).

L'acide étendu d'eau ne développe aucun gaz; seulement il se trouble; il possède alors une odeur particulière analogue à celle du cyprès et à celle de certaines huiles de schistes. On filtre, puis on distille; on obtient un liquide spiritueux, doué d'une odeur propre et pénétrante, soluble dans l'eau, mais précipitable de cette solution par le carbonate de potasse : c'est l'alcool propylique. Il jouit des propriétés suivantes :

Ce liquide concentré, mais encore mêlé d'eau, commence à bouillir vers 81 ou 82 degrés. Dans cet état, sa densité est égale à 0,817, à 17 degrés. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il forme avec le chlorure de calcium cristallisé, suivant la proportion de ce sel, soit une dissolution homogène, soit deux couches distinctes. L'addition de l'eau réunit ces deux couches en une seule; mais si l'on chauffe le mélange ainsi rendu homogène, il se sépare à chaud en deux couches qui se

confondent derechef après refroidissement. La solution du chlorure de calcium cristallisé dans le liquide pur, faite à froid, présente les mêmes phénomènes par l'action de la chaleur. Ce liquide brûle avec une flamme plus éclairante que celle de l'alcool ordinaire.

L'alcool propylique fournit du propylène, des éthers propyliques et du propylsulfate de baryte.

I. Mêlé d'acide sulfurique et de sable, puis chauffé, il noircit, se décompose brusquement et produit en quantité notable un gaz combustible (10 grammes produisent $\frac{1}{2}$ litre). Ce gaz forme par détonation 3 volumes d'acide carbonique, en absorbant $4\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène, nombres qui répondent exactement au propylène. De plus, ce gaz est facilement absorbable par l'acide sulfurique bouilli et par le brome, et forme avec l'iode un composé liquide.

Malgré ces divers caractères, le propylène reproduit ainsi avec l'alcool propylique n'est pas absolument pur; en effet, le brome et l'acide sulfurique n'en absorbent que les $\frac{19}{20}$. Le résidu est inflammable, à peine soluble dans le protochlorure de cuivre acide, assez soluble dans l'alcool absolu, et son analyse paraît indiquer que ce résidu gazeux est formé par le carbure C^6H^8.

II. Si l'on distille l'alcool propylique avec un mélange d'acides sulfurique et butyrique, on obtient l'éther propylbutyrique. L'analyse de ce corps conduit à la formule

$$C^8H^8O^4, C^6H^6.$$

C'est un liquide neutre, plus léger que l'eau, volatil au-dessous de 130 degrés, doué d'une odeur analogue à celle de l'éther butyrique ordinaire, mais plus désagréable, et possédant une saveur sucrée et butyreuse. Il est décomposé lentement et complétement à 100 degrés par la potasse, et il reproduit l'acide butyrique et l'alcool propylique. Ce dernier corps possède les mêmes propriétés qu'il présentait avant son union avec l'acide butyrique, telles que l'odeur, l'action sur l'eau, sur le chlorure de calcium, le point d'ébullition de la substance mêlée d'eau, etc. Le poids de cet alcool régénéré monte aux $\frac{3}{7}$ environ du poids de l'éther propylbutyrique décomposé.

III. L'alcool propylique, distillé avec un mélange d'acides

sulfurique et acétique, fournit l'éther propylacétique, analogue à l'éther acétique ordinaire, mais volatil seulement vers 90 degrés.

IV. Si l'on fait réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool propylique, on obtient l'éther propyliodhydrique. C'est un composé tout pareil à l'éther iodhydrique ordinaire, mais moins volatil (aux environs de 90 degrés). On peut, de même que ce dernier, le faire bouillir avec du mercure et de l'acide chlorhydrique, sans le décomposer. L'air et la lumière le colorent lentement.

V. L'alcool propylique, mêlé avec l'acide sulfurique et légèrement chauffé, produit un liquide semblable à la dissolution du propylène dans l'acide sulfurique. Ce liquide, préparé avec l'alcool, a été saturé par du carbonate de baryte; on a obtenu un sel cristallisable, le propylsulfate de baryte :

$$S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 6Aq.$$

Le même sel a été formé avec le propylène et l'acide sulfurique.

Les sels qui précèdent, distillés avec du benzoate de potasse, ont fourni l'éther propylbenzoïque. Le dernier sel a également été employé à préparer l'éther propylacétique et l'éther propylbutyrique.

On a encore obtenu le propylsulfate de potasse, sel très-soluble et aussi peu stable que les sels de baryte qui précèdent : sa solution, même rendue d'abord alcaline, tend sans cesse à devenir acide par l'ébullition. En préparant ce sel, on a observé qu'au moment où l'on étend d'eau la solution sulfurique du propylène et où on la sature par le carbonate de potasse, une certaine proportion d'alcool propylique est régénérée. En effet, cette solution exactement neutralisée, puis distillée dans une cornue, donne tout d'abord une quantité notable de cet alcool avant de devenir acide. Ce fait ne permet pas de doser exactement la quantité d'acide sulfurique neutralisée pendant l'action de cet acide sur le propylène ou sur l'alcool propylique. Il atteste un partage immédiat du carbure entre l'acide qui l'a dissous et l'eau qu'on ajoute à cet acide.

On a rappelé plus haut que le gaz oléfiant forme avec l'acide sulfurique fumant une combinaison distincte de l'acide

éthylsulfurique et non susceptible de reproduire l'alcool. Le propylène s'unit également à l'acide sulfurique fumant; le sel calcaire résultant de cette combinaison, pareil à l'iséthionate, est très-déliquescent et ne forme pas davantage d'éther benzoïque.

§ 4.

Combinaison directe du propylène avec les hydracides. — Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire sur le mercure, au-dessus d'une couche d'acide chlorhydrique fumant, s'absorbe lentement et disparaît au bout de quelques semaines. Cette réaction a lieu également dans un tube fermé à la lampe. Elle n'est pas accélérée par une agitation prolongée. Mais à la température ordinaire l'action est trop lente; il est préférable d'opérer à la température de 100 degrés.

Le propylène, chauffé pendant soixante-dix heures avec l'acide chlorhydrique, donne naissance à l'éther propylchlorhydrique, composé formé par le propylène et par l'acide chlorhydrique unis à volumes égaux :

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + HCl = \underset{\text{Éther propylchlorhydrique.}}{C^6H^7Cl.}$$

On opère de la manière suivante : Dans un tube fermé par un bout, étranglé par l'autre, et terminé en entonnoir, on introduit 30 à 40 grammes d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. On ferme le tube à la lampe dans sa partie étranglée, et on le place dans un ballon de 1 litre à long col et suffisamment épais. On effile à la lampe le col du ballon de façon à obtenir une partie renflée, comprise entre deux étranglements. A l'un de ces étranglements on adapte un caoutchouc et un robinet; on fait le vide dans le ballon à l'aide d'une machine pneumatique; on ferme alors le robinet du ballon et on le met en communication avec un gazomètre contenant du propylène (1). On ouvre le robinet : quand le ballon se trouve rempli de propylène sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on referme le robinet, on isole le ballon du gazomètre. On rouvre le robinet

(1) *Voir* le mécanisme de ces manipulations, Livre I, p. 14.

et l'on ferme aussitôt le col du ballon à la lampe, en effilant l'étranglement le plus éloigné de son orifice. Cela fait, il suffit de briser, à l'aide d'une agitation ménagée, le tube intérieur qui contient l'acide chlorhydrique, pour mettre le gaz en contact avec l'hydracide.

On dispose douze de ces ballons, ainsi que deux ou trois petits matras remplis de la même manière et destinés à servir de témoins; on emballe le tout avec du foin et des linges dans une grande chaudière. On remplit d'eau la chaudière, on chauffe à 100 degrés, et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le propylène soit complétement absorbé. On reconnaît que ce terme est atteint en ouvrant sous le mercure la pointe de l'un des petits matras. La durée de l'expérience varie, selon diverses circonstances, entre trente et soixante-dix heures. Au bout de ce temps, les ballons renferment deux couches liquides; on les ouvre sur le mercure, on fait passer les liquides qu'ils renferment dans une grande éprouvette renversée sur la cuve, et on les sature avec de la soude.

On a obtenu un liquide neutre, plus léger que l'eau, insoluble dans ce menstrue. Ce liquide, purifié par la potasse, et distillé, s'est trouvé formé en très-grande partie par un corps chloré, volatil aux environs de 40 degrés, possédant l'odeur, le goût, la flamme de l'éther chlorhydrique. Sa composition répond à la formule de l'éther propylchlorhydrique :

$$C^6H^6, HCl.$$

A l'aide des mêmes appareils et dans les mêmes conditions on a obtenu directement l'éther propylbromhydrique, C^6H^7Br, formé par l'union de volumes égaux de propylène et de gaz bromhydrique :

$$C^6H^6 + HBr = C^6H^7Br,$$

et l'éther propyliodhydrique, C^6H^7I, formé par l'union de volumes égaux de propylène et de gaz iodhydrique :

$$C^6H^6 + HI = C^6H^7I.$$

Pour isoler ce dernier éther, dès qu'il est formé, on ouvre les ballons directement, et non sur le mercure, afin d'éviter l'attaque du métal par l'acide iodhydrique.

Du reste, on purifie cet éther, comme les précédents, en le distillant après l'avoir traité par la potasse.

La combinaison du propylène avec les acides bromhydrique et iodhydrique, est plus facile que celle du même carbure avec l'acide chlorhydrique. La seule précaution essentielle, c'est d'avoir recours à une solution aqueuse des hydracides saturée à froid et employée en grand excès.

Ces expériences montrent que le propylène, comme l'ammoniaque, peut se combiner directement et à volume égal avec les hydracides et les neutraliser.

SECTION V.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS AMYLIQUE, CAPRYLIQUE, ÉTHALIQUE, ETC. (1).

§ 1.

La synthèse des alcools amylique, caprylique, éthalique, s'exécute en deux temps, comme celle de l'alcool propylique : on combine d'abord l'acide chlorhydrique ou bromhydrique avec l'amylène, le caprylène ou l'éthalène :

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^{10}H^{10}} + HCl = \underset{\text{Éther amylchlorhydrique.}}{C^{10}H^{11}Cl.}$$

Puis on remplace l'hydracide par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Éther amylchlorhydrique.}}{C^{10}H^{11}Cl} - HCl + 2HO = \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^{2}.}$$

L'acide sulfurique ne se prête point à réaliser cette synthèse.

En effet, la transformation du gaz oléfiant en alcool ordinaire, celle du propylène en alcool propylique, sont les seules qui aient complétement réussi par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. Cet acide ne peut être employé vis-à-vis des carbures d'hydrogène d'un équivalent élevé : il agit sur ces corps avec trop d'énergie, et tantôt les carbonise, tantôt les modifie iso-

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 81 ; 1857.

mériquement. Le caprylène par exemple, $C^{16}H^{16}$, mélangé avec l'acide sulfurique concentré, donne d'abord naissance à un liquide homogène, non sans un vif dégagement de chaleur; mais bientôt le carbure modifié se sépare et surnage, tandis que l'acide ne retient en dissolution que des traces de matière organique. Ces phénomènes rappellent la réaction de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine.

§ 2.

Éthers de l'amylène. — L'amylène, $C^{10}H^{10}$, s'unit directement aux acides chlorhydrique et bromhydrique, sous l'influence du temps et de la chaleur :

$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl,$$
$$C^{10}H^{10} + HBr = C^{10}H^{11}Br.$$

L'expérience s'exécute en chauffant à 100 degrés, pendant cent heures, dans des matras de verre vert, un volume d'amylène avec un volume d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, saturée à froid. L'union du carbure avec les hydracides, plus lente et moins complète que celle du propylène, donne naissance à l'éther amylchlorhydrique et à l'éther amylbromhydrique.

On a purifié l'éther amylchlorhydrique ainsi formé en l'agitant avec de la potasse et en le distillant.

Il est neutre, bout vers 100 degrés, et présente la composition normale, $C^{10}H^{11}Cl$.

L'éther amylbromhydrique, préparé avec l'amylène et purifié de la même manière, est un liquide neutre, pesant, doué d'une odeur spéciale, volatil entre 120 et 125 degrés. Il présente la composition normale, $C^{10}H^{11}Br$.

On n'a point recherché si ces éthers agissent sur la lumière polarisée à la manière des composés amyliques naturels.

§ 3.

Éthers du caprylène. — Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, se prête aux mêmes réactions :

$$C^{16}H^{16} + HCl = C^{16}H^{17}Cl,$$
$$C^{16}H^{16} + HBr = C^{16}H^{17}Br.$$

Dès la température ordinaire, il se combine avec l'acide chlorhydrique, mais d'une manière lente et successive. En effet, si l'on met en contact, à la température ordinaire, du caprylène et du gaz chlorhydrique, le carbure en absorbe immédiatement sept à huit fois son volume; puis l'absorption continue en se ralentissant graduellement. Elle n'est pas activée d'une manière notable par une agitation même très-prolongée. Au bout de deux heures de contact, elle a été trouvée égale à 10 volumes, après cinq jours à 12 volumes, après onze jours à 13 volumes, après dix-sept jours à 14 volumes, après vingt-trois jours à 15 volumes, etc.

Pour accélérer la combinaison, il est nécessaire de chauffer le caprylène à 100 degrés, dans des matras scellés à la lampe, avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ou bromhydrique saturée à froid. Même au bout de cent heures de contact à 100 degrés, la réaction est encore incomplète.

On purifie les éthers formés en les agitant avec de la potasse et en les distillant.

L'éther caprylchlorhydrique ainsi préparé est un liquide neutre, doué d'une odeur d'orange, volatil vers 175 degrés, et présentant la composition normale, $C^{16}H^{17}Cl$.

L'éther caprylbromhydrique obtenu avec le caprylène est un liquide neutre, doué d'une odeur spéciale, volatil entre 190 et 200 degrés, non sans éprouver un commencement de décomposition. Il a cependant offert la composition normale, $C^{16}H^{17}Br$.

§ 4.

Éthers de l'éthalène — L'éthalène, $C^{32}H^{32}$, se comporte d'une manière analogue aux carbures précédents, soit à la température ordinaire, soit à 100 degrés. A cette dernière température, au bout de cent heures de réaction, près de la moitié du carbure se trouve combinée à l'acide bromhydrique ou à l'acide chlorhydrique sous forme de composés neutres, dont on peut déterminer la richesse en chlore ou en brome, après les avoir purifiés par la potasse. Mais les éthers formés n'ont pu être séparés de l'excès de carbure non combiné, parce que la chaleur nécessaire pour les distiller détermine leur décomposition.

SECTION VI.

FORMATION DES ALCOOLS AU MOYEN DES ÉTHERS CHLORHYDRIQUES ET HYDRIQUES.

§ 1.

D'après les faits qui viennent d'être développés, les divers carbures d'hydrogène correspondants aux alcools, et formés par le carbone et l'hydrogène unis à équivalents égaux, tels que le gaz oléfiant, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le caprylène, $C^{16}H^{16}$, l'éthalène, $C^{32}H^{32}$, et sans doute les carbures doués d'une composition intermédiaire, tels que le butylène, C^8H^8, le caproène, $C^{12}H^{12}$, l'œnanthylène, $C^{14}H^{14}$, etc., peuvent s'unir directement et à volumes égaux avec les hydracides, et constituer des éthers chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques. Reste à démontrer la transformation de ces éthers dans les alcools correspondants.

Deux méthodes principales peuvent être employées pour atteindre ce but.

1°. L'une repose sur l'emploi direct des bases ou des oxydes métalliques libres; elle est comparable à la décomposition d'un chlorure par une base, d'où résulte un oxyde, tantôt anhydre et tantôt hydraté. De même, en décomposant les éthers à hydracides, on obtient, suivant les circonstances, tantôt l'alcool, tantôt son éther hydrique :

Chlorure métallique :

$$\left\{\begin{array}{l} CuCl + KO + HO = CuO, HO + KCl, \\ CuCl + KO \qquad\quad = CuO \qquad + KCl. \end{array}\right.$$

Éthers formés par un hydracide :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ether méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + KO + HO = \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} + KCl, \\ \underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^4H^5Br} + KO \qquad\quad = \underset{\text{Ether hydrique.}}{C^4H^5O} + KBr. \end{array}\right.$$

Dans ce dernier cas, on est conduit à un nouveau problème,

et il est nécessaire de recourir à une réaction auxiliaire pour unir l'éther hydrique aux éléments de l'eau, de façon à le changer dans l'alcool lui-même.

2°. L'autre méthode se fonde sur l'emploi des sels et rappelle la double décomposition qui s'exerce entre un chlorure et un oxysel :

$$\begin{cases} BaCl + SO^3, NaO = SO^3, BaO + NaCl, \\ C^2H^3Cl + C^4H^3O^3, NaO = C^6H^6O^4 + NaCl. \end{cases}$$

Éther méthylchlorhydrique. Acétate. Éther méthylacétique.

On obtient ainsi un éther à oxacide, lequel est capable de régénérer l'alcool beaucoup plus facilement que ne pouvait le faire l'éther à hydracide.

Ces analogies entre l'action des bases et des sels sur les sels minéraux et celles des mêmes corps sur les éthers, représentent les formules et le sens général des réactions, mais non leur physionomie véritable; car les réactions des éthers se développent avec un caractère tout différent et présentent le cachet propre aux métamorphoses des substances éthérées. C'est ainsi que la combinaison des acides et des bases avec les éléments des éthers, loin de se manifester immédiatement et conformément aux lois de Berthollet, n'apparaît qu'avec lenteur, sous l'influence du temps et de la chaleur, ou bien par le jeu spécial d'affinités individuelles.

§ 2.

Action des oxydes sur les éthers formés par les hydracides.— Cette action s'exerce suivant plusieurs modes très-distincts : tantôt elle fournit de l'alcool, et tantôt de l'éther hydrique.

La formation de l'alcool se réalise lorsque l'on décompose l'éther méthylchlorhydrique par la potasse hydratée :

$$C^2H^3Cl + KO + HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

Cette décomposition a été décrite plus haut (1). Il est probable qu'elle s'applique encore à d'autres éthers formés par les hydracides. Toutefois elle n'est point générale.

---

(1) Livre II, p. 100.

Dans la plupart des cas étudiés jusqu'à présent, les éthers à hydracides forment de l'éther hydrique.

En effet, tel est le résultat que l'on a obtenu par l'emploi des alcalis hydratés, de l'eau seule, des oxydes métalliques anhydres, enfin de la potasse alcoolique. Ces divers procédés donnent lieu à des interprétations très-différentes.

I. *Alcalis hydratés.* — Si l'on essaye de décomposer l'éther bromhydrique ordinaire par la potasse hydratée, l'attaque est excessivement lente ; deux cents heures de contact à 100 degrés ne suffisent pas pour la compléter ; il a été nécessaire de la prolonger durant un mois consécutif et à la température de 125 degrés, pour parvenir à la terminer. Au bout de ce temps, il s'est formé, non de l'alcool, mais de l'éther ordinaire, c'est-à-dire un composé dans lequel le brome de l'éther bromhydrique est remplacé par une proportion d'oxygène correspondante, sans que l'eau se soit fixée en même temps sur les éléments de la combinaison :

$$C^4 H^5 Br + KO = C^4 H^5 O + KBr \text{ (1)}.$$

II. *Eau.* — L'action de l'eau à une haute température sur les éthers iodhydrique et bromhydrique peut également donner naissance à une certaine quantité d'éther hydrique (2) ; mais il est difficile de savoir si cet éther résulte d'une décomposition directe ou d'une action secondaire exercée sur l'alcool formé tout d'abord, soit par l'acide iodhydrique libre, soit par l'éther iodhydrique non décomposé.

III. *Oxydes métalliques.* — La transformation d'un éther à hydracide en éther hydrique peut être réalisée à 100 degrés, et même à froid, en faisant agir sur le premier éther, non point une base hydratée, mais certains oxydes métalliques anhydres, tels que l'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent (3).

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 282 ; 1855.

(2) FRANKLAND ; REYNOSO, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 411 ; 1856.

(3) Oxyde d'argent : WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 155 ; 1854, et t. XLVI, p. 222 ; 1856. — Oxyde de mercure : BERTHELOT et DE LUCA, même recueil, 3e série, t. XLVIII, p. 290 ; 1856. — REYNOSO, même recueil, 3e série, t. XLVIII, p. 403 et 413 ; 1856.

Ces oxydes permettent de remplacer facilement l'élément halogène par l'oxygène, en vertu des affinités spéciales et très-efficaces que le mercure et l'argent présentent vis-à-vis du chlore, du brome et surtout de l'iode : d'où résulte une réaction parfois rapide et qui peut être accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

Dans certains cas, au lieu d'obtenir seulement l'éther hydrique correspondant à l'éther iodhydrique, on obtient l'alcool et le carbure d'hydrogène correspondant régénérés simultanément (1). Ces deux corps peuvent être regardés comme les produits d'une décomposition secondaire due au peu de stabilité de l'éther hydrique dans les conditions mêmes où il devrait prendre naissance. C'est ce qui arrive avec l'éther amyliodhydrique :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ether amyliodhydrique.}}{2C^{10}H^{11}I} + 2AgO = \underset{\text{Ether amylique.}}{2C^{10}H^{11}O} + 2AgI, \\ \underset{\text{Ether amylique.}}{2C^{10}H^{11}O} = \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^2} + \underset{\text{Amylène.}}{C^{10}H^{10}}. \end{array}\right.$$

IV. *Potasse alcoolique.* — Au lieu de faire agir sur un éther à hydracide la potasse en dissolution aqueuse, plusieurs chimistes ont cru préférable d'opérer avec la dissolution alcoolique de cet alcali. L'alcool, apte à dissoudre à la fois la potasse et l'éther à hydracide, semblait devoir faciliter la réaction.

Dans ces conditions nouvelles, elle est, en effet, beaucoup plus rapide (2), mais le dissolvant employé, l'alcool, intervient dans la réaction (3).

Si l'on opère avec l'éther bromhydrique de l'alcool ordinaire, il se forme un poids d'éther ordinaire double de celui que l'on devrait obtenir si l'alcool n'intervenait point; et si l'on opère avec l'éther d'un autre alcool, on obtient en général un éther double renfermant à la fois les éléments de l'alcool que l'on veut régénérer et ceux de l'autre alcool que l'on croyait employer seulement comme dissolvant. Ainsi l'éther bromhydrique, décomposé par la potasse dissoute dans l'alcool méthy-

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 223; 1856.
(2) BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 302; 1844.
(3) BERTHELOT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXVI, p. 25; 1854.

lique, forme l'éther méthyléthylique, c'est-à-dire le produit de la combinaison de l'alcool ordinaire et de l'alcool méthylique.

Au lieu de produire l'alcool cherché, on obtient donc un composé complexe dont il reste à dégager cet alcool, résultat possible, à la vérité, par l'emploi de l'acide sulfurique, mais qui n'est guère plus facile que la décomposition de l'éther à hydracide lui-même.

L'ensemble des détails précédents montre quelle difficulté peut offrir la solution directe d'un problème chimique en apparence très-simple, tel que la transformation d'un éther à hydracide dans l'alcool correspondant.

§ 3.

Action des sels sur les éthers formés par les hydracides. — Cette action peut s'exercer, soit d'une manière générale et conforme aux prévisions ordinaires, en vertu de l'affinité du chlore pour les métaux alcalins, soit en vertu des affinités toutes spéciales que l'iode, le brome et le chlore manifestent vis-à-vis de l'argent.

Ainsi l'éther méthylchlorhydrique, chauffé à 200 degrés avec l'acétate de soude, forme de l'éther méthylacétique et du chlorure de potassium :

$$\underset{\text{Ether méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{Acétate de soude.}}{C^4H^3NaO^4} = \underset{\text{Éther méthylacétique.}}{C^6H^6O^4} + NaCl.$$

L'éther bromhydrique, chauffé à 200 degrés, pendant plusieurs heures, dans un tube scellé, avec du benzoate de potasse, produit de l'éther benzoïque et du bromure de potassium :

$$\underset{\text{Éther bromhydrique.}}{C^4H^5Br} + \underset{\text{Benzoate de potasse}}{C^{14}H^5KO^4} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + KBr.$$

Ces doubles décompositions ne se développent à 100 degrés que d'une manière très-lente, très-incomplète, ou même tout à fait nulle.

On peut toutefois, en employant un sel d'argent, provoquer, dès la température de 100 degrés et même à froid, la formation assez rapide d'un éther composé au moyen d'un éther à hydracide, et surtout d'un éther iodhydrique. Ce n'est plus une réaction générale que l'on utilise ici, mais une réaction spé-

ciale déterminée par l'affinité de l'iode pour l'argent, c'est-à-dire par l'une des affinités chimiques les plus efficaces que l'on connaisse.

Cet artifice ingénieux, appliqué d'abord à la préparation des éthers butyliques (1) :

$$C^8H^9I + C^4H^3AgO^4 = C^{12}H^{12}O^4 + AgI,$$

Éther butyliodhydrique. Acétate d'argent. Éther butylacétique.

est devenu l'un des plus féconds de la chimie organique. Il a permis de préparer les éthers et l'alcool allylique au moyen du propylène iodé, ou éther allyliodhydrique, et il a conduit récemment à la découverte des glycols, c'est-à-dire de toute une série d'alcools diatomiques.

C'est ainsi que l'on parvient en général à réaliser la transformation d'un éther à hydracide en alcool. On produit d'abord un éther à oxacide, et rien n'est plus facile que de préparer l'alcool quand on possède un éther formé par un oxacide. En effet, ces éthers se décomposent aisément sous l'influence prolongée des alcalis : ils fixent les éléments de l'eau et régénèrent l'acide et l'alcool qui entrent dans leur constitution :

$$C^{18}H^{10}O^4 + KO, HO = C^{14}H^5KO^4 + C^4H^6O^2.$$

Éther benzoïque. Benzoate. Alcool.

En résumé, on change un éther à hydracide dans un éther à oxacide par double décomposition, puis la réaction de ce dernier sur un alcali régénère l'alcool.

§ 4.

Transformation de l'éther hydrique en alcool (2). — La décomposition des éthers à hydracides par les oxydes, celle de l'éther bromhydrique par la potasse par exemple, ou celle de l'éther iodhydrique par l'oxyde d'argent, conduit, dans un certain nombre de cas, à la formation d'un éther hydrique analogue à l'éther ordinaire. Entre tous les cas développés ci-dessus, c'est le seul qui n'aboutisse point en définitive à la formation de l'alcool.

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 153; 1854.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 432; 1854.

Pour compléter ces études, il est donc nécessaire de montrer comment on peut changer l'éther hydrique en alcool :

$$\underset{\text{Ether hydrique.}}{C^4H^5O} + HO = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

Cette expérience présente un intérêt tout particulier par son analogie avec la transformation du gaz oléfiant en alcool. Dans un cas comme dans l'autre, il s'agit de former l'alcool en fixant sur le corps proposé, éther ou gaz oléfiant, les éléments de l'eau.

La transformation de l'éther hydrique en alcool s'exécute en combinant d'abord l'éther hydrique avec un oxacide de façon à former un éther composé. La combinaison s'opère directement, sans qu'il y ait production de composés carburés secondaires, tels que le gaz oléfiant ou l'huile douce de vin.

On réalise la formation des éthers composés avec l'éther hydrique en chauffant à 360 et à 400 degrés divers oxacides avec cet éther, dans des tubes clos extrêmement résistants.

C'est ainsi que l'on a produit, avec l'éther hydrique et l'acide benzoïque, de l'éther benzoïque. Le corps formé possède l'odeur et les propriétés spécifiques de ce dernier composé; il bout à 210 degrés et donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^{18}H^{10}O^4$:

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Éther.}}{C^4H^5O} = \underset{\text{Éther benzoïque.}}{C^{18}H^{10}O^4} + HO.$$

Traité par la potasse et l'eau, il reproduit de l'acide benzoïque, et, au lieu d'éther hydrique, un liquide volatil, inflammable, doué d'une odeur et d'un goût caractéristiques, soluble dans l'eau en toutes proportions et s'en séparant par l'addition du carbonate de potasse, enfin susceptible de développer l'odeur de l'éther butyrique au contact d'une goutte d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique : tous ces caractères appartiennent à l'alcool.

L'éther hydrique employé dans l'expérience précédente avait été purifié en l'agitant cinq fois successivement avec son volume d'eau, de façon à en dissoudre graduellement la moitié, puis en le séchant sur du chlorure de calcium et en le rectifiant.

Après neuf heures de contact vers 360 degrés avec l'acide

benzoïque, il a fourni 30 pour 100 d'éther benzoïque. La formation de l'éther benzoïque a commencé dès 300 degrés; mais à cette température, même après un contact prolongé, elle était encore très-peu abondante.

Dans le but d'acquérir une certitude plus grande relativement à la pureté de l'éther hydrique employé, on ne s'est pas contenté de purifier cet éther par la méthode précédente, mais en outre on l'a rectifié à une température fixe; on a recueilli seulement la première moitié; on a répété sur cette partie la distillation à point fixe en ne recueillant encore que la première moitié du produit. L'éther ainsi purifié a donné 25 pour 100 d'éther benzoïque, après trois heures de contact avec l'acide benzoïque, vers 360 degrés.

On a également formé l'éther butyrique en chauffant à 360 degrés pendant six heures l'éther hydrique et l'acide butyrique. Le liquide des tubes, soumis à la distillation, n'a pas paru fournir autre chose que de l'éther, de l'eau, de l'éther butyrique et de l'acide butyrique. Il ne se forme d'ailleurs aucun gaz dans cette expérience. Enfin l'éther palmitique a pu être obtenu au moyen de l'éther hydrique et de l'acide palmitique, c'est-à-dire d'un acide gras proprement dit.

Les diverses réactions que l'on vient de décrire sont directes, et ne paraissent donner lieu à aucun produit accessoire. Par contre, elles ne transforment en général qu'une faible portion de l'éther hydrique employé, quel que soit l'excès relatif de l'acide.

On a cherché à pousser plus loin la transformation en faisant intervenir l'acide sulfurique, c'est-à-dire l'agent éthérifiant par excellence.

Si l'on distille un mélange de 1 partie d'éther en poids, de 3 parties d'acide butyrique et de 7 à 8 parties d'acide sulfurique, il passe à la distillation de l'eau, un peu d'acide butyrique et de l'éther butyrique en grande abondance. En même temps se dégage du gaz oléfiant.

La réaction commence à 170 degrés : à cette température, le mélange noircit, et le dégagement simultané de l'éther butyrique et du gaz oléfiant commence. La température s'élève lentement jusque vers 200 degrés. A 215 degrés la masse se charbonne tout à fait et devient pâteuse. On arrête alors l'opération.

Dans ces conditions, 10 parties en poids d'éther hydrique ont fourni 17,9 d'éther butyrique, ce qui répond à 5,7 d'éther transformé.. 5,7
et 2,1 de gaz oléfiant, ce qui répond à 2,7 d'éther... 2,7

En tout.......... 8,4

Le $\frac{1}{6}$ de l'éther hydrique est perdu ou subit une décomposition spéciale (matières noires, oxyde de carbone). La perte analogue sur l'acide butyrique recueilli, tant à l'état libre qu'à l'état d'éther butyrique, monte à près de $\frac{1}{4}$.

L'éther butyrique obtenu dans cette réaction est sensiblement pur; il bout presque en totalité à 119 degrés. Traité par la potasse, sa décomposition est lente et exige quinze heures à 100 degrés pour être complète. Le liquide distillé a fourni plusieurs grammes d'alcool.

Ainsi l'acide sulfurique provoque la combinaison plus complète de l'éther et de l'acide butyrique; il permet par suite de transformer en alcool la plus grande partie du premier de ces corps. Mais son action s'accompagne de phénomènes étrangers, propres à ôter à la transformation une partie de sa netteté.

Rien n'est plus simple, au contraire, que l'action d'un acide organique isolé : l'éther hydrique entre en combinaison directement et sans se dédoubler, et la reproduction de l'alcool acquiert le caractère d'une hydratation pure et simple, quoique médiate.

La formation des éthers composés au moyen de l'éther ordinaire s'accorde avec la composition de ces mêmes éthers, car on peut partager leur formule en deux parties et les regarder comme formés par l'union d'un acide anhydre, $C^4H^3O^3$, avec l'éther hydrique, C^4H^5O :

Éther acétique....... $C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O$.

Leur régénération au moyen de l'éther ordinaire peut être invoquée à l'appui de cette manière de voir.

Toutefois cet argument ne saurait être regardé comme décisif, car les éthers composés peuvent être également obtenus au moyen de l'alcool, $C^4H^6O^2$, au moyen de l'éther, C^4H^5O, et au moyen du gaz oléfiant, C^4H^4. Ces trois corps, qui diffè-

rent seulement par les éléments de l'eau, peuvent donner naissance aux mêmes combinaisons.

Mais ils ne les forment pas avec la même facilité, car les éthers composés se préparent aisément au moyen de l'alcool, difficilement au moyen de l'éther, et plus difficilement encore au moyen du gaz oléfiant; décomposés par les alcalis dans les conditions ordinaires, les éthers composés reproduisent l'alcool et non l'éther ou le gaz oléfiant. Or il est permis en général de juger de la préexistence des composants d'une combinaison par les conditions les plus faciles et les plus régulières de sa formation et de sa décomposition. Dès lors on est conduit à admettre dans les éthers composés la préexistence d'un groupement analogue à celui de l'alcool et non à celui de l'éther ou du gaz oléfiant : si ces deux derniers corps peuvent produire les éthers, c'est parce qu'ils sont aussi aptes à régénérer l'alcool.

SECTION VII.

FORMATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE, $C^6H^6O^2$.

---

§ 1.

Les essences des Crucifères, et notamment les essences d'ail et de moutarde, présentent dans leur composition et dans leurs réactions les mêmes rapports généraux qui existent entre certains éthers. En effet, l'essence d'ail, C^6H^5S, est analogue à l'éther sulfhydrique. Elle peut échanger son soufre contre de l'oxygène, en formant un composé éthéré, C^6H^5O. Cette même essence d'ail, unie avec l'acide sulfocyanique, produit l'essence de moutarde, $C^8H^5AzS^2$ (1); et, réciproquement, l'essence de moutarde, décomposée par le sulfure de potassium, engendre l'essence d'ail.

On voit que ces trois corps présentent entre eux les mêmes

(1) Wertheim, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 295 et 310; 1844; t. LV, p. 297 et 303; 1845.

9.

rapports qui existent entre les éthers sulfhydrique, hydrique et sulfocyanique de l'alcool :

Essence d'ail.....	C^6H^5S.	Éther sulfhydrique	C^4H^5S.
Composé oxygéné.	C^6H^5O.	Éther hydrique...	C^4H^5O.
Essence de moutarde..........	$C^8H^5AzS^2$.	Éther sulfocyanique...........	$C^6H^5AzS^2$.

Ces rapports ont été établis principalement par les expériences de MM. Wertheim et Will; ces savants les ont étendus aux divers dérivés chimiques de l'essence de moutarde, et ils ont assimilé la théorie de ces dérivés à la théorie des éthers composés.

La synthèse permet de donner à ces vues un contrôle plus complet, et mène à la découverte d'un nouvel alcool. En effet, si l'on poursuit ces assimilations jusque dans leurs conséquences extrêmes, on est conduit à rattacher les formules de tous les composés précédents à celle d'un alcool particulier, l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, analogue à l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$. C'est ce corps et ses éthers, longtemps hypothétiques, dont on va exposer la formation.

L'alcool allylique se prépare au moyen de son éther iodhydrique :

$$\underset{\text{Alcool allylique.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Éther allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} + 2HO - HI.$$

La synthèse de l'alcool allylique doit donc être ramenée à celle de son éther iodhydrique. Or ce dernier corps peut être regardé comme du propylène modifié par substitution :

$$\underset{\text{Éther allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} = \underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + I - H,$$

On voit par là que l'alcool allylique peut se représenter par du propylène uni à une certaine proportion d'oxygène :

$$C^6H^6O^2 = C^6H^6 + O^2,$$

de même que l'alcool méthylique est du gaz des marais oxydé :

$$C^2H^4O^2 = C^2H^4 + O^2.$$

Si l'on pouvait préparer l'éther allyliodhydrique avec le propylène, comme on a préparé l'éther méthylchlorhydrique

avec le gaz des marais, la synthèse totale de l'alcool allylique serait aussi bien démontrée que celle de l'alcool méthylique; car le propylène, comme le gaz des marais, peut être formé avec les éléments. Mais tous les efforts tentés jusqu'ici pour transformer le propylène en éther allyliodhydrique véritable, soit par voie directe, soit par voie détournée, sont demeurés infructueux. Cette synthèse, quoique très-probable, et sans doute prochaine, n'a point encore été réalisée.

Toute la série allylique repose donc, au point de vue synthétique, sur l'existence de l'éther allyliodhydrique; il en est le pivot réel, le seul terme fondamental, sans lequel on ne peut en produire aucun autre. On va exposer d'abord sa préparation et ses propriétés, puis sa transformation en alcool allylique.

§ 2.

Éther allyliodhydrique, C^6H^5I (1). — L'éther allyliodhydrique (2) se produit dans la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine. On a dit plus haut (p. 113) comment on prépare cet iodure et comment on le fait agir sur la glycérine. On obtient un liquide ioduré volatil, constitué presque en totalité par l'éther allyliodhydrique.

Pour le purifier, on distille ce liquide et l'on recueille séparément ce qui passe à 101 degrés. La substance ainsi préparée donne à l'analyse des nombres concordant avec la formule C^6H^5I.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur éthérée, puis alliacée. Sa saveur présente d'abord une nuance sucrée, puis elle irrite les gencives. Incolore au moment de sa préparation et demeurant tel dans l'obscurité, il se colore et rougit rapidement par l'action de l'air et de la lumière; il répand alors des vapeurs extrêmement irritantes, dont les propriétés rappellent celles de la moutarde. Sa densité est égale à 1,789 à 16 degrés.

C'est avec l'éther allyliodhydrique que l'on prépare les éthers

---

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1855.

(2) Synonyme : propylène iodé.

allyliques (1) : on fait réagir l'un sur l'autre à équivalents égaux cet éther iodhydrique et un sel d'argent sec. On opère le mélange des deux corps à froid : souvent une première réaction ne tarde pas à se déclarer; si elle est trop vive, on la modère en refroidissant le mélange, puis on élève légèrement la température pour compléter l'action. Si l'éther est volatil, on distille ensuite le tout avec précaution, en chauffant au bain d'huile; on traite le produit par un peu d'oxyde d'argent, puis par le chlorure de calcium, et l'on redistille. Si le composé allylique est fixe, on l'extrait au moyen de l'éther; on le purifie par l'oxyde d'argent ou même par la chaux éteinte, on le redissout dans l'éther, etc.

Il est fort difficile d'obtenir les éthers allyliques dans un état de pureté parfaite, parce qu'il se produit constamment du propylène et divers produits accessoires, tant fixes que volatils, au moment de la formation de ces éthers.

Les éthers allyliques peuvent se représenter par l'acide et l'éther générateurs, combinés avec élimination d'acide iodhydrique :

$$\underset{\text{Éther allylbutyrique.}}{C^{14}H^{12}O^{4}} = C^{6}H^{5}I + C^{8}H^{8}O^{4} - HI,$$

ou bien par l'alcool allylique, $C^{6}H^{6}O^{2}$, uni à l'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau,

$$C^{14}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{8}O^{4} - 2HO.$$

§ 3.

Alcool allylique. — La préparation de l'alcool allylique ne présente aucune difficulté : il suffit de décomposer par la potasse l'un des éthers à oxacides, l'éther allyloxalique ou l'éther allylbenzoïque par exemple. Cet alcool est liquide, mobile, miscible avec l'eau, doué d'une odeur piquante et alliacée, volatil à 103 degrés. Il possède les propriétés chimiques les

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 265; 1855; t. XLIV, p. 495; t. XLVIII, p. 286, et *Comptes rendus*, t. XLII, p. 233. — Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 128, et t. XCVI, p. 361. — Cahours et Hofmann, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 217, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 432.

plus caractéristiques des alcools, car il forme des éthers, un aldéhyde, un acide, etc.

C'est un fait digne de remarque que l'alcool allylique présente la même composition et le même équivalent que l'acétone et l'aldéhyde propylique. Mais il se distingue complétement de ces corps par ses propriétés physiques, par sa solubilité dans l'eau plus caractérisée, par son point d'ébullition plus élevé, et surtout par ses fonctions chimiques.

L'alcool allylique et ses éthers sont les premiers termes connus d'une série d'alcools et d'éthers analogues aux éthers ordinaires, lesquels en diffèrent seulement par 2 équivalents d'hydrogène.

En effet, de même que l'alcool allylique.......................... $C^6 H^6 O^2$
répond à l'alcool propylique.................... $C^6 H^8 O^2$
on peut espérer former un alcool acétylique.......................... $C^4 H^4 O^2$
répondant à l'alcool ordinaire.................. $C^4 H^6 O^2$
un alcool angélique .... $C^{10} H^{10} O^2$
répondant à l'alcool amylique.................. $C^{10} H^{12} O^2$
et généralement un alcool.......... $C^{2n} H^{2n} O^2$
correspondant à l'alcool,..................... $C^{2n} H^{2n+2} O^2$

Les formules des dérivés suivants du gaz oléfiant........................ $C^4 H^3 Cl$, $C^4 H^3 Br$
celles des dérivés correspondants du propylène........................ $C^6 H^5 Cl$, $C^6 H^5 Br$
et de l'amylène.................... $C^{10} H^9 Cl$, $C^{10} H^9 Br$
sont les mêmes que celles des éthers chlorhydriques et bromhydriques de ces nouveaux alcools.

Enfin les acides acrylique.................... $C^6 H^4 O^4$
crotonique................. $C^8 H^6 O^4$
angélique.................. $C^{10} H^8 O^4$
pyrotérébique.............. $C^{12} H^{10} O^4$
oléique.................... $C^{36} H^{34} O^4$
semblent offrir avec ces alcools les mêmes relations que l'acide acétique à l'égard de l'alcool ordinaire.

Mais jusqu'ici ces rapprochements ne sont encore fondés que sur des formules. De tous ces alcools et ces éthers, les seuls dont on connaisse exactement l'existence, sont l'alcool

et les éthers allyliques. Il n'est point prouvé que les acides précédents, à l'exception de l'acide acrylique, se rattachent à la même série; et le même doute atteint les relations des carbures d'hydrogène avec ces alcools. Car les dérivés bromés et chlorés du propylène ne sont nullement démontrés identiques avec les éthers allyliques dont ils offrent la composition.

Les obstacles qui s'opposent jusqu'ici à la formation directe des éthers allyliques au moyen du propylène paraissent entraver également la formation de tous les autres éthers analogues au moyen des carbures d'hydrogène. Une étude analytique plus approfondie de tous ces composés permettra sans doute de conduire les expériences jusqu'à une synthèse complète.

SECTION VIII.

FORMATION DES ALCOOLS BENZYLIQUE, CYMÉNIQUE ET CINNAMIQUE.

---

§ 1.

Les divers alcools signalés dans les premières Sections de ce Chapitre se groupent suivant une série régulière dont le gaz oléfiant et le propylène sont les termes les plus simples. C'est ainsi que

l'alcool ordinaire.................... $C^4 H^6 O^2$
dérive du gaz oléfiant.......................... $C^4 H^4$
l'alcool propylique.................. $C^6 H^8 O^2$
du propylène.................................. $C^6 H^6$
l'alcool butylique.................. $C^8 H^{10} O^2$
du butylène.................................. $C^8 H^8$
l'alcool amylique.................. $C^{10} H^{12} O^2$
de l'amylène.................................. $C^{10} H^{10}$

Les carbures d'hydrogène formés par leurs deux éléments unis à équivalents égaux sont les pivots de cette série.

Elle part des corps élémentaires et elle aboutit aux acides gras et aux substances cireuses : elle se rattache, par une filiation analytique certaine, aux sucres et aux hydrates de carbone qui forment la trame des végétaux.

A côté de cette série, il en existe une autre, presque aussi

importante, laquelle comprend aussi des carbures d'hydrogène et des alcools. Celle-ci vient aboutir aux acides aromatiques, aux goudrons et aux résines; elle se relie de la manière la plus intime avec les matières camphrées, les baumes et les essences naturelles.

Cette dernière série a pour points de départ les carbures d'hydrogène suivants :

La benzine.................	$C^{12}H^{6}$
Le benzoène...............	$C^{14}H^{8}$
Le xylène..................	$C^{16}H^{10}$
Le cumolène (1)............	$C^{18}H^{12}$
Le cymène..................	$C^{20}H^{14}$

Quoique moins simples que le gaz oléfiant et ses analogues, ces carbures présentent cependant une relation générale du même ordre dans leur composition : en effet, leurs formules se déduisent les unes des autres à l'aide de la même différence constante, C^2H^2, qui conduit du gaz oléfiant au propylène, au butylène, etc.

Ces rapprochements ne sont pas fondés seulement sur les formules des carbures d'hydrogène, mais ils se retrouvent dans leurs propriétés physiques et chimiques, et ils s'observent également dans les conditions de leur formation. En effet, on a prouvé dans le premier Livre que les divers carbures analogues au gaz oléfiant se produisent simultanément pendant la distillation d'un grand nombre de corps dans lesquels l'hydrogène et le carbone sont unis à équivalents égaux, tels que les acides formique, acétique, butyrique, etc. Or la préparation des divers carbures analogues à la benzine donne lieu à une remarque semblable. Ces carbures prennent à la fois naissance pendant la distillation d'un grand nombre de corps dans lesquels le carbone se trouve en excès par rapport à l'hydrogène. Ils se produisent aussi quand les matières organiques sont soumises à l'influence d'une température assez élevée pour déterminer une déshydrogénation partielle.

Malgré la complication de ces carbures d'hydrogène, leur synthèse ne paraît pas devoir comporter de grandes difficultés,

(1) Synonyme : cumène.

et cela en raison de leur extrême stabilité. Déjà on a montré comment la benzine se produit par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique (1); cette circonstance permet d'en réaliser la synthèse totale, car l'acide acétique peut être formé avec l'alcool, l'alcool avec le gaz oléfiant, le gaz oléfiant avec les éléments.

Il est probable que la décomposition par la chaleur de l'acide acétique et des composés du même ordre à équivalents plus élevés, étant opérée dans des conditions déshydrogénantes, formera, outre la benzine, toute la série des carbures analogues. Toutefois cette synthèse n'a pas encore été démontrée d'une manière générale, et la benzine est le seul terme de cette série formé expérimentalement avec les éléments.

A ces carbures répond un groupe d'alcools qui s'y rattachent par les mêmes relations de formules déjà signalées entre le gaz des marais, C^2H^4, et l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$.

En effet on connaît avec certitude

l'alcool benzylique.................. $C^{14}H^8O^2$

correspondant au benzoène........................ $C^{14}H^8$

et l'alcool cyménique................. $C^{20}H^{14}O^2$

correspondant au cymène.......................... $C^{20}H^{14}$

Et l'existence de ces deux alcools rend très-probable celle des alcools intermédiaires, tels que

l'alcool cumolique.................. $C^{18}H^{12}O^2$

correspondant au cumolène........................ $C^{18}H^{12}$

l'alcool xylénique.................. $C^{16}H^{10}O^2$

correspondant au xylène.......................... $C^{16}H^{10}$

et peut-être même l'alcool benzénique. $C^{12}H^6O^2$

isomère du phénol et correspondant à la benzine... $C^{12}H^6$

Mais ces trois derniers alcools, aussi bien que les corps analogues, plus compliqués que l'alcool cyménique et représentés par la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-6}O^2,$$

sont encore à découvrir.

Auprès des alcools $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ vient se ranger l'alcool cinnamique, $C^{18}H^{10}O^2$, lequel offre à leur égard le même rapport

(1) Livre I, p. 67 et 71.

que l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, vis-à-vis des alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Reste à changer en relations expérimentales les relations de formules qui existent entre ces divers alcools et les carbures correspondants, c'est-à-dire à réaliser la synthèse de ces alcools.

§ 2.

Alcool benzylique (1), $C^{14}H^8O^2$. — On peut former cet alcool en partant de deux composés distincts, à savoir : du benzoène.. $C^{14}H^8$
et de l'aldéhyde benzoïque........................ $C^{14}H^6O^2$

I. La formation de l'alcool benzylique au moyen du benzoène s'exécute par l'une des méthodes générales exposées dans les sections précédentes. Il suffit, pour l'accomplir, de fixer 2 équivalents d'oxygène sur le benzoène :

$$\underset{\text{Benzoène.}}{C^{14}H^8} + O^2 = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^8O^2}.$$

C'est le problème résolu dans la synthèse de l'alcool méthylique au moyen du gaz des marais. La solution est la même ; elle repose sur la formation d'une suite de composés définis très-caractéristiques.

On traite d'abord le benzoène par le chlore, de façon à remplacer 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de chlore :

$$\underset{\text{Benzoène.}}{C^{14}H^8} + Cl - H = \underset{\text{Benzoène monochloré.}}{C^{14}H^7Cl}.$$

Le benzoène monochloré ainsi préparé se trouve être identique avec l'éther benzylchlorhydrique. Il présente la même composition, le même point d'ébullition, 175 degrés, et sensiblement la même densité, 1,114.

Bouilli avec une solution alcoolique d'acétate de potasse pendant quelques heures, il fournit l'éther benzylacétique, corps insoluble dans l'eau et volatil à 210 degrés :

$$\underset{\text{Ether benzylchlorhydrique.}}{C^{14}H^7Cl} + \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} = \underset{\text{Ether benzylacétique.}}{C^{18}H^{10}O^4} + KCl.$$

(1) CANNIZZARO, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVIII, p. 129 ; 1853, et t. XCII, p. 113 ; 1854. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 468 ; 1855.

On trouvera dans ces Mémoires les détails des manipulations et des analyses.

Ce dernier éther, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, se décompose et produit enfin l'alcool benzylique, liquide aromatique, insoluble dans l'eau et volatil à 204 degrés :

$$\underset{\text{Éther benzylacétique.}}{C^{18}H^{10}O^{4}} + KO + HO = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Acétate.}}{C^{4}H^{3}KO^{4}}.$$

Avec le même éther benzylchlorhydrique, on peut former divers autres composés dont l'existence et les propriétés fournissent une nouvelle démonstration des résultats précédents.

Ainsi cet éther, traité par une solution alcoolique de potasse, produit un éther mixte, l'éther éthylbenzylique, $C^{18}H^{12}O^{2}$.

A l'aide d'une dissolution alcoolique de cyanure de potassium, on change l'éther benzylchlorhydrique en éther benzylcyanhydrique, et consécutivement en un acide identique ou isomère avec l'acide toluique, $C^{16}H^{8}O^{4}$.

L'alcool benzylique lui-même se prête à de nouvelles épreuves : oxydé par l'acide nitrique étendu, il se change en essence d'amandes amères, $C^{14}H^{6}O^{2}$, puis en acide benzoïque, $C^{14}H^{6}O^{4}$.

Tous ces caractères concourent à démontrer la transformation du benzoène, $C^{14}H^{8}$, en alcool benzylique, $C^{14}H^{8}O^{2}$.

II. Au lieu d'opérer la synthèse de l'alcool benzylique par oxydation à l'aide d'un carbure, on peut réaliser cette formation par hydrogénation à l'aide de l'essence d'amandes amères. Cette essence, moins hydrogénée que l'alcool benzylique, en représente l'aldéhyde :

$$\underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}} - H^{2} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}}.$$

L'essence d'amandes amères, traitée par une solution alcoolique de potasse, se décompose en fixant les éléments de l'eau, et se sépare en deux principes distincts : l'un plus hydrogéné, l'alcool benzylique, l'autre plus oxygéné, l'acide benzoïque, lequel demeure uni à l'alcali qui en a déterminé la formation :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2\,C^{14}H^{6}O^{2}} + KO + HO = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}}.$$

C'est ainsi que l'on peut fixer de l'hydrogène sur un aldéhyde et le changer directement dans l'alcool correspondant. Cette réaction fournit un nouveau type des méthodes générales propres à accomplir la formation des alcools.

III. Son intérêt s'accroît si l'on remarque que l'essence d'amandes amères peut être préparée au moyen de l'acide benzoïque, c'est-à-dire au moyen d'un corps plus oxygéné que ne l'est cette essence :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - O^{2} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}}.$$

Deux procédés conduisent à ce résultat.

1°. L'un repose sur la distillation sèche employée comme méthode de réduction : il suffit de distiller un mélange de benzoate et de formiate de chaux (1) pour obtenir, entre autres substances, l'aldéhyde benzoïque. Ce corps est ici formé sous l'influence réductrice de l'oxyde de carbone qui se produit dans la décomposition du formiate :

$$\underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}CaO^{4}} + \underset{\text{Formiate.}}{C^{2}HCaO^{4}} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Carbonate.}}{C^{2}O^{4}, Ca^{2}O^{2}},$$

c'est-à-dire

$$C^{2}H^{2}O^{4} = C^{2}O^{2}, H^{2}O^{2},$$
$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4}.$$

2°. L'autre procédé est plus long, mais plus régulier, parce qu'il s'exécute à une basse température. Il consiste à remplacer une portion de l'oxygène de l'acide benzoïque par du chlore, ce chlore par du cyanogène, et ce dernier par de l'hydrogène. Voici comment : l'acide benzoïque, traité par le perchlorure de phosphore, se change en chlorure benzoïque, $C^{14}H^{5}ClO^{2}$ (2), composé qui répond à l'acide benzoïque privé des éléments de l'eau et uni à ceux de l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^{5}ClO^{2}} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + HCl - 2HO.$$

Le chlorure benzoïque, distillé avec du cyanure de mercure (3), se change en cyanure benzoïque :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^{5}ClO^{2}} + HgCy = \underset{\text{Cyanure benzoïque.}}{C^{14}H^{5}CyO^{2}} + HgCl.$$

---

(1) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 113; 1856.

(2) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 334; 1848.

(3) LIEBIG et WOHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 292 ; 1832.

Enfin le cyanure benzoïque, chauffé avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, produit l'aldéhyde benzoïque (1) :

$$\underset{\text{Cyanure benzoïque.}}{C^{14}H^5CyO^2} + Zn^2 + 2HCl = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + 2ZnCl + HCy.$$

En définitive, on peut, par une série d'actions hydrogénantes ménagées, changer d'abord l'acide benzoïque en aldéhyde benzoïque, puis ce dernier en alcool benzylique.

Ici vient se placer une remarque fondamentale. On vient de voir que l'alcool benzylique peut être formé avec l'acide benzoïque.................................. $C^{14}H^6O^4$
On a prouvé d'ailleurs que ce même alcool, changé d'abord en éther cyanhydrique, peut former un acide analogue à l'acide benzoïque....... $C^{16}H^8O^4$
Si donc ce nouvel acide est susceptible des mêmes réactions que l'acide benzoïque, il pourra former un aldéhyde.................................. $C^{16}H^8O^2$
puis un alcool xylénique........................ $C^{16}O^{10}O^2$
homologue supérieur de l'alcool benzylique.

Ce pas franchi, rien n'empêche d'admettre que ce nouvel alcool fournisse un acide............. $C^{18}H^{10}O^4$
et, consécutivement, un alcool cumolique .... $C^{18}H^{12}O^2$
De ce dernier on passerait à l'alcool cyménique... $C^{20}H^{14}O^2$
et ainsi de suite, en remontant toujours d'un alcool à l'autre par des synthèses graduelles. Mais cette suite de réactions est plus facile à signaler qu'à réaliser. Aucune expérience n'a encore été conduite jusqu'à préparer régulièrement avec un alcool de cette catégorie l'alcool supérieur.

IV. Pour opérer la synthèse totale de l'alcool benzylique, il suffirait de former de toutes pièces l'acide benzoïque. Ce but n'a pas encore été atteint, mais on peut en pressentir la réalisation; elle serait fondée par l'emploi de deux autres composés, à savoir : la benzine, $C^{12}H^6$, et le phénol, $C^{12}H^6O^2$.

Changer la benzine .... $C^{12}H^6$
en acide benzoïque.......................... $C^{14}H^6O^4$
c'est le même problème que changer le gaz des marais C^2H^4
en acide acétique.............................. $C^4H^4O^4$

---

(1) H. Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 344; 1856.

Or ce dernier problème est résolu : il suffit de changer d'abord le gaz des marais.......................... C^2H^4
en alcool méthylique.......................... $C^2H^4O^2$
ce que l'on sait faire, puis de préparer l'éther méthylcyanhydrique.............................. C^2H^3Cy

Ce dernier corps, décomposé par la potasse, fournit l'acide acétique (1) lui-même.......................... $C^4H^4O^4$

$$C^2H^3Cy = C^4H^3Az,$$
$$C^4H^3Az + KO + 3HO = \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + AzH^3.$$

Il suffirait donc de changer la benzine......... $C^{12}H^6$
en alcool benzénique.......................... $C^{12}H^6O^2$
puis de produire l'éther cyanhydrique correspondant...................................... $C^{12}H^5Cy$
pour parvenir à former l'acide benzoïque......... $C^{14}H^6O^4$
Mais cet alcool benzénique est encore inconnu.

A la vérité il existe un composé isomère, le phénol, doué de propriétés un peu différentes. Son dérivé cyanhydrique, isomère avec l'éther précédent, se prêterait peut-être à la synthèse de l'acide benzoïque.

Jusqu'ici la réalité de ces transformations n'a point été établie par voie expérimentale. Elles ouvriraient à la synthèse de nouvelles ressources, car elles conduiraient à former l'alcool benzylique, non-seulement au moyen du benzoène, mais au moyen de la benzine ou du phénol, c'est-à-dire au moyen de composés susceptibles eux-mêmes d'être reconstitués avec les éléments.

§ 3.

Alcool cyménique (2), $C^{20}H^{14}O^2$. — L'alcool cyménique se prépare avec l'aldéhyde cuminique, extrait de l'essence de cumin. On a recours à la même réaction qui permet de préparer l'alcool benzylique avec l'essence d'amandes amères.

Traité par une solution alcoolique de potasse, l'aldéhyde cu-

---

(1) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 474; 1847.

(2) Synonyme : alcool cuminique. KRAUT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 67; 1854.

minique fixe les éléments de l'eau et se sépare en alcool cyménique, plus hydrogéné, et en acide cuminique, plus oxygéné :

$$\underset{\text{Aldéhyde cuminique.}}{2C^{20}H^{12}O^2} + KO + HO = \underset{\text{Alcool cyménique.}}{C^{20}H^{14}O^2} + \underset{\text{Cuminate.}}{C^{20}H^{11}KO^4}.$$

On n'a point encore formé l'aldéhyde cuminique avec l'acide correspondant, ni l'alcool cyménique avec le cymène, $C^{20}H^{14}$; mais il est probable que ces formations pourraient être réalisées par les méthodes employées avec succès vis-à-vis des composés benzoïques.

§ 4.

Alcool cinnamique, $C^{18}H^{10}O^2$ (1). — L'alcool cinnamique se rencontre dans un produit naturel, la styracine; il y est combiné avec l'acide cinnamique. Il est facile d'obtenir l'alcool en décomposant par la potasse cet éther cinnamylcinnamique. Mais c'est là une préparation, et non une formation.

On peut former l'alcool cinnamique par la même méthode que les alcools benzylique et cyménique, c'est-à-dire en traitant l'aldéhyde cinnamique par une solution alcoolique de potasse (2). La réaction est plus difficile que dans les cas précédents :

$$\underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{2C^{18}H^8O^2} + KO + HO = \underset{\text{Alcool cinnamique.}}{C^{18}H^{10}O^2} + \underset{\text{Cinnamate.}}{C^{18}H^7KO^4}.$$

Cette réaction fait dépendre la synthèse de l'alcool cinnamique de celle de son aldéhyde; or cet aldéhyde peut être produit synthétiquement par deux méthodes très-remarquables :

1°. En combinant les aldéhydes benzoïque et éthylique sous l'influence de l'acide chlorhydrique (3) :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Aldéhyde éthylique.}}{C^4H^4O^2} = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^{18}H^8O^2} + H^2O^2.$$

2°. En distillant un mélange de cinnamate et de formiate de chaux (4) :

$$\underset{\text{Cinnamate.}}{C^{18}H^7CaO^4} + \underset{\text{Formiate.}}{C^2HCaO^4} = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^{18}H^8O^2} + C^2O^4, Ca^2O^2.$$

(1) Synonyme : styrone.

(2) Limpricht, cité dans *Handbuch der Chemie* de Gmelin (*Fortsetzung*), t. VI, p. 611; 1858.

(3) Chiozza, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222; 1856.

(4) Piria, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 114; 1856

On ramène ainsi la synthèse de l'aldéhyde à celle de l'acide, lequel peut être formé par la combinaison de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^8O^4} + H^2O^2.$$

Pour opérer cette combinaison (1), on emploie, non l'acide acétique lui-même, mais le chlorure acétique, corps équivalent à l'acide acétique naissant :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^8O^4} + HCl.$$

En résumé, l'alcool cinnamique peut être obtenu avec son aldéhyde, et l'on forme cet aldéhyde, soit avec l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde éthylique, soit avec l'acide cinnamique, produit lui-même avec l'aldéhyde benzoïque et l'acide acétique.

Comme l'acide acétique et l'aldéhyde éthylique peuvent être formés avec l'alcool ordinaire, et ce dernier avec les éléments, on voit que la synthèse totale de l'alcool cinnamique se trouve aujourd'hui dépendre uniquement de celle de l'aldéhyde benzoïque.

SECTION IX.

FORMATION DE L'ALCOOL CAMPHOLIQUE, $C^{20}H^{18}O^2$ (2).

---

§ 1.

Le principe naturel connu sous le nom de camphre de Bornéo (3) joue le rôle d'un alcool : c'est le premier exemple d'une série d'alcools monatomiques représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

---

(1) BERTAGNINI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 376; 1856.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78; 1859.— *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 266; 1858. — Journal *l'Institut*, p. 52; février 1858.

(3) Synonymes : alcool campholique, camphol.

La fonction chimique de ce principe naturel était demeurée inconnue jusqu'ici ; elle peut être démontrée par la formation directe de ses éthers stéarique, benzoïque et chlorhydrique.

C'est en rapprochant cette fonction des relations de formules qui existent entre cet alcool, $C^{20}H^{18}O^2$, le camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^2$, et l'essence de térébenthine, carbure représenté par le symbole $C^{20}H^{16}$, c'est en tenant compte de la production artificielle du camphre ordinaire par l'oxydation du camphre de Bornéo (1), que l'on est conduit à réaliser avec ces composés la formation de l'alcool campholique.

Mais il faut observer que l'on opère ici sur des composés naturels beaucoup plus délicats que tous ceux examinés dans les sections précédentes; car ils sont doués du pouvoir rotatoire, ils se manifestent sous des états isomériques multipliés, et ils présentent des relations plus directes vis-à-vis des êtres organisés. Aussi ces tentatives synthétiques ne reposent point seulement, comme celles qui ont été développées jusqu'ici, sur de simples rapprochements de formules; mais elles se fondent surtout sur des considérations relatives à une certaine similitude des états moléculaires. Cette similitude est attestée par des propriétés optiques et physiques extrêmement analogues, communes à toutes les substances camphrées, et par des métamorphoses réciproques. Si l'on négligeait les considérations de cet ordre, toutes les recherches relatives aux nombreux carbures représentés par la formule $C^{20}H^{16}$, ou à leurs dérivés, seraient poursuivies au hasard et ne réussiraient point, si ce n'est par accident.

La formation de l'alcool campholique acquiert par là même plus d'importance; mais par contre, en la rattachant au camphre ou aux carbures $C^{20}H^{16}$, c'est-à-dire à des principes dont rien ne fait encore espérer la synthèse totale, on est bien plus éloigné de former l'alcool campholique avec les éléments, qu'on ne l'est quand il s'agit des alcools benzylique ou cinnamique.

Quoi qu'il en soit, on est conduit à regarder le camphre ordinaire comme l'aldéhyde campholique, et à le changer en

(1) Pelouze, *Comptes rendus*, t. XI, p. 369; 1840.

alcool campholique en suivant la méthode applicable aux aldéhydes. Cette méthode est, dans le cas actuel, d'une mise en œuvre beaucoup plus difficile.

Quant à la métamorphose de l'essence de térébenthine, l'un des carbures $C^{20}H^{16}$, en camphre, $C^{20}H^{16}O^{2}$, et en alcool campholique, $C^{20}H^{18}O^{2}$, elle repose sur des expériences qui ne sont point encore tout à fait terminées : on les signalera cependant pour ne point laisser ce sujet incomplet.

§ 2.

Formation de l'alcool campholique. — L'alcool campholique ou camphol se prépare en chauffant le camphre avec une solution alcoolique de potasse ou de soude. Dans ces conditions, les éléments de l'eau se fixent sur le camphre, $C^{20}H^{16}O^{2}$; une portion de celui-ci s'enrichit en hydrogène et devient du camphol, $C^{20}H^{18}O^{2}$, tandis que l'autre portion gagne de l'oxygène et forme un acide particulier, l'acide camphique ($C^{20}H^{16}O^{4}$?), lequel demeure uni à la potasse, qui en a provoqué la formation :

$$\underset{\text{Camphre.}}{2C^{20}H^{16}O^{2}} + 2HO = \underset{\text{Alcool campholique.}}{C^{20}H^{18}O^{2}} + \underset{\text{Acide camphique ?}}{C^{20}H^{16}O^{4}}.$$

La réaction s'exécute, soit vers 180 degrés, dans l'espace de quelques heures, soit à 100 degrés, dans l'espace de quelques semaines. Comme elle n'est jamais complète, les produits obtenus exigent une purification systématique fondée sur la formation d'un composé défini.

Voici comment on effectue l'expérience à 180 degrés.

Dans un tube de verre vert, fermé par un bout, on introduit 10 grammes de camphre ordinaire et 5 grammes de potasse ou de soude pure; on étrangle l'extrémité ouverte du tube, et on l'étire de façon à le terminer par un entonnoir, séparé lui-même du reste du tube par une portion effilée. On y ajoute 25 à 30 grammes d'alcool ordinaire; on scelle le tube à la lampe, et on le chauffe dans un bain d'huile entre 180 et 200 degrés pendant huit à dix heures. On opère sur une douzaine de tubes simultanément.

L'opération terminée et les tubes refroidis, on les ouvre avec précaution : une très-faible proportion de gaz se dégage.

On verse dans une grande quantité d'eau le liquide rougeâtre contenu dans les tubes, et l'on agite vivement; on renouvelle deux ou trois fois l'eau par décantation. L'eau dissout l'alcool ordinaire, le camphate alcalin et l'excès d'alcali, tandis que le camphol, mélangé de quelques matières étrangères, surnage sous forme huileuse. Il ne tarde pas à se solidifier partiellement. On décante la liqueur aqueuse et l'on jette le reste sur un filtre : la portion solide demeure sous forme d'une matière camphrée; la portion huileuse, insoluble dans l'eau, traverse le filtre. On la distille, et on en sépare quatre portions distinctes : 1° de l'alcool, retenu jusque-là avec opiniâtreté; 2° une matière camphrée cristallisable; 3° un produit liquide et visqueux, volatil au-dessus de 230 degrés; 4° un résidu non volatil à 280 degrés. La matière camphrée constitue le produit principal; on la réunit à la matière semblable demeurée sur le filtre. On comprime le tout, puis on le sublime dans une petite fiole. On obtient ainsi le camphol, mélangé de camphre ordinaire.

C'est la première phase de l'opération.

Pour séparer le camphol du camphre non transformé, on chauffe le mélange de ces deux corps à 200 degrés pendant quelques heures, dans des tubes scellés, avec deux fois son poids d'acide stéarique. Dans ces conditions, le camphre ordinaire ne forme pas de combinaison neutre en proportion sensible, tandis que le camphol forme une grande quantité de camphol stéarique facile à isoler et à purifier (p. 151). Cette combinaison, décomposée ensuite par la chaux sodée à 120 degrés, met en liberté le camphol pur.

Si l'on veut obtenir seulement ce dernier résultat, il est plus expéditif de suivre la marche suivante : après avoir retiré des tubes scellés le mélange de camphol stéarique, d'acide stéarique, de camphol et de camphre, on l'introduit dans une cornue tubulée que l'on chauffe au bain d'huile entre 160 et 180 degrés, pendant quelques jours. Le camphre et le camphol libres se subliment; on les enlève chaque jour jusqu'à ce que la portion sublimée en quelques heures devienne insignifiante. On verse alors le contenu de la cornue tubulée dans une capsule, et on chauffe la capsule dans une étuve vers 160 degrés. Le reste du camphol et du camphre libres se vo-

latilise. Quand leurs vapeurs ont cessé de se manifester à l'odorat, on maintient encore la capsule à 160 degrés pendant quelques heures : elle ne renferme plus qu'un mélange d'acide stéarique libre et de camphol stéarique. On le transvase dans une cornue tubulée et l'on y incorpore rapidement la moitié de son poids de chaux sodée réduite en poudre fine; puis on chauffe la cornue au bain d'huile à 120 degrés pendant quelques heures. Le camphol stéarique se trouve décomposé en stéarate de chaux fixe et en camphol libre et pur. Ce dernier corps est volatil; il se sublime dans le col de la cornue et peut être recueilli aisément.

L'analyse du camphol artificiel s'accorde avec la formule

$$C^{20} H^{18} O^{2}.$$

Le camphol artificiel présente les propriétés les plus essentielles du camphol naturel au point de vue chimique, car il possède la même composition, le même équivalent et la même fonction. Il forme de même des éthers campholiques en s'unissant aux acides, et du camphre en s'oxydant.

Au point de vue physique, c'est pareillement une matière camphrée, cristalline, transparente, blanche et friable, douée d'une ténacité caractéristique, facilement sublimable à la température ordinaire, possédant une odeur spéciale qui rappelle à la fois celle du camphre et celle de la poussière, ou plutôt de la moisissure.

Il est volatil un peu au-dessous de 220 degrés, et son point de fusion est peu éloigné de son point d'ébullition.

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool.

La seule différence entre le camphol naturel et le camphol artificiel réside dans les pouvoirs rotatoires. En effet, celui du camphol artificiel, rapporté à la teinte de passage (+ 44°,9), est de même sens, mais supérieur d'un quart environ à celui du camphre de Bornéo (1) (+ 33°,4), dix fois aussi grand que celui du camphol de succin, et de signe contraire au camphol de garance (2). Ces nombres indiquent l'existence de plusieurs

(1) Biot, *Comptes rendus*, t. XI, p. 374; 1840.

(2) Jeanjean, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 857; 1856, et t. XLIII, p. 103.

camphols isomériques dont toutes les propriétés physiques et chimiques connues sont à peu près identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire. Un cas d'isomérie tout à fait analogue peut être signalé entre les monochlorhydrates cristallisés des carbures $C^{20}H^{16}$ (1).

Or ces monochlorhydrates jouissent de la même composition et des mêmes propriétés que les éthers chlorhydriques du camphol; de plus le pouvoir rotatoire du camphol subsiste dans son éther chlorhydrique; enfin le camphol artificiel examiné plus haut jouissait d'un pouvoir rotatoire propre, bien qu'il eût passé par une combinaison avec l'acide stéarique. Dès lors on est conduit à penser qu'à chaque camphol isomère répond toute une série d'éthers correspondants, isomères avec les éthers semblables des autres camphols.

La multitude de ces cas d'isomérie paraît d'ailleurs illimitée, car on n'aperçoit aucune relation simple ou nécessaire, soit entre les pouvoirs rotatoires des divers camphols, soit entre ceux des divers monochlorhydrates. Ce serait donc l'un des cas d'isomérie les plus étendus et les plus généraux que l'on puisse concevoir.

On va décrire rapidement la formation des éthers campholiques, laquelle caractérise le camphol, établit l'identité chimique du principe artificiel et du principe naturel, et concourt enfin à rattacher ces deux principes à l'essence de térébenthine.

§ 3.

Ethers campholiques. — Le camphol, chauffé à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique, à 200 degrés avec les acides organiques, tels que les acides benzoïque, stéarique, etc., se combine à ces corps avec facilité. Dans le premier cas, la combinaison du camphol est intégrale; dans le second, il reste à la fois un excès de camphol libre et un excès d'acide libre. On sépare ce dernier par les alcalis, puis on se débarrasse du camphol, en maintenant le composé neutre dans une étuve à 150 degrés, pendant une demi-journée : le camphol demeuré

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 26 et 39; 1854.

libre se volatilise. Lorsque la matière est privée de toute odeur camphrée, même à 150 degrés, l'éther peut être regardé comme pur. Ce procédé s'applique surtout aux éthers presque fixes; les éthers volatils pourraient sans doute être isolés par la distillation.

Les éthers campholiques sont neutres, incolores, plus fusibles que le camphol, les uns liquides, les autres cristallisables. L'éther et l'alcool les dissolvent aisément; ils sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que les éthers correspondants de l'éthal et de la cholestérine.

Ils peuvent se représenter soit par la combinaison de 1 équivalent de camphol et de 1 équivalent d'hydracide ou d'oxacide hydraté, avec élimination de 2 équivalents d'eau, soit par l'union intégrale du carbure $C^{20}H^{16}$ et de l'hydracide ou de l'oxacide hydraté.

Les alcalis les décomposent avec régénération des acides correspondants et du camphol. Cette décomposition est beaucoup plus facile que celle des éthers éthaliques ou cholestériques.

§ 4.

Camphol stéarique, $C^{56}H^{52}O^{4} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{36}H^{36}O^{4} - 2HO$. — Ce composé joue, comme on l'a vu, un rôle important dans la préparation de l'alcool campholique. Aussi va-t-on décrire avec quelque détail le moyen de l'obtenir.

On chauffe l'acide stéarique et le camphol à 200 degrés, pendant huit à dix heures, dans un tube scellé. Il se sépare de l'eau dans la pointe des tubes, tandis que les deux corps primitifs forment un mélange intime et une dissolution réciproque. On traite par la chaux éteinte et par l'éther avec ménagement et célérité, ce qui sépare l'acide stéarique libre et laisse un mélange de camphol libre et de camphol stéarique. On maintient ce produit dans une étuve à 150 degrés pendant une demi-journée, jusqu'à ce qu'il ne possède plus, même à chaud, aucune odeur camphrée. On prolonge encore l'action de la chaleur pendant quelques heures.

On obtient ainsi le camphol stéarique, composé cristallisable.

Récemment préparé, c'est une huile neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant. Elle est visqueuse,

incolore, inodore, peu soluble dans l'alcool froid, mais fort soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, volatile sans laisser de cendres. Au bout de quelques jours, ou même de quelques mois seulement, le camphol stéarique se solidifie et se change en une belle masse cristallisée.

Ce corps présente les mêmes propriétés et la même composition, qu'il ait été préparé avec le camphol naturel ou avec le camphol artificiel. Sous l'influence des alcalis, il régénère l'acide stéarique et l'alcool campholique.

§ 5.

Camphol chlorhydrique, $C^{20}H^{17}Cl = C^{20}H^{18}O^2 + HCl - 2HO$. — Le camphol chlorhydrique mérite d'être étudié avec soin, car son existence et ses propriétés établissent des liens directs entre l'alcool campholique et le carbure $C^{20}H^{16}$.

Le camphol chlorhydrique se prépare en introduisant dans un tube du camphol avec huit à dix fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. On scelle le tube et on le chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures; puis on ouvre le tube, on isole le camphol chlorhydrique, on le lave avec une eau alcaline et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Ce composé est neutre; il possède l'aspect, la cristallisation, l'odeur et la plupart des propriétés physiques du monochlorhydrate cristallisé d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}.HCl$, désigné autrefois sous le nom impropre de camphre artificiel. Sa composition est la même et répond à la formule

$$C^{20}H^{17}Cl.$$

Il dévie à droite le plan de polarisation, et son pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible que celui du camphol primitif.

Chauffé, il fond, puis se sublime en perdant un peu d'acide chlorhydrique.

Il se combine à froid avec le bichlorhydrate cristallisé d'essence de térébenthine, et forme immédiatement un composé fusible à la chaleur de la main. La formation de ce composé est aussi un caractère spécial du monochlorhydrate solide d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}.HCl$.

Ce monochlorhydrate et le camphol chlorhydrique sont donc

isomères et presque identiques. Leur pouvoir rotatoire constitue la seule différence essentielle entre ces deux corps. Cette ressemblance prouve que l'on peut former le même composé chimique soit avec le carbure $C^{20}H^{16}$, soit avec l'alcool campholique.

Ceci conduirait à tenter de transformer le monochlorhydrate d'essence de térébenthine en camphol. A la vérité on n'a point réussi à opérer cette métamorphose en chauffant ce dernier chlorhydrate à 180 degrés avec une solution alcoolique de soude. Mais voici une autre méthode qui paraît propre à fournir des résultats décisifs. Elle consiste à décomposer le monochlorhydrate dans des conditions telles, que l'on en retire, sans le modifier, le camphène, c'est-à-dire le carbure qu'il contient, puis on oxyde ce carbure d'hydrogène et on tâche de le changer en camphre proprement dit.

§ 6.

Camphène, $C^{20}H^{16}$. — C'est un carbure cristallisé, tout à fait analogue par ses propriétés au chlorhydrate solide dont il dérive, doué de même du pouvoir rotatoire, enfin susceptible de s'unir de nouveau à l'acide chlorhydrique en reproduisant un chlorhydrate unique et cristallisé.

On obtient ce carbure en s'appuyant sur les recherches relatives aux états isomériques de l'essence de térébenthine.

D'après ces recherches (1), l'essence de térébenthine et la plupart des carbures isomères sont modifiés, soit quand on les chauffe isolément au-dessus de 250 degrés, soit, et surtout, quand on les porte jusqu'à cette température avec le contact du chlorure de calcium ou des autres chlorures terreux et métalliques.

Or, ces deux conditions défavorables se trouvent réunies dans la décomposition par la chaux du monochlorhydrate cristallisé d'essence de térébenthine.

Pour les prévenir, il semble nécessaire d'opérer cette décomposition à une température inférieure ou tout au plus égale à

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 38; 1853.

250 degrés, et d'employer la potasse ou la soude, qui n'altèrent sensiblement l'essence ni par elles-mêmes, ni par les chlorures auxquels elles donnent naissance. Mais la potasse et la soude, chauffées en vases clos avec le chlorhydrate solide à une température voisine de 250 degrés, ne l'attaquent que très-imparfaitement, en raison de l'absence de dissolution réciproque. Les dissolvants généralement usités, tels que l'alcool et les corps analogues, ne sauraient être employés, car la potasse et la soude les décomposent au-dessus de 200 degrés avec dégagement d'hydrogène.

On a pensé que cette difficulté pourrait être tournée en employant comme dissolvant commun à l'alcali et au chlorhydrate un acide organique, c'est-à-dire en opérant la décomposition par un sel de potasse ou de soude convenablement choisi. L'acétate de soude, qui se présente tout d'abord, n'a pu être mis en œuvre, car l'acide acétique, rendu libre par la réaction, a la propriété de modifier isomériquement l'essence dès la température de 100 degrés. Mais on peut recourir avec succès, soit au benzoate de potasse, soit aux sels de soude formés par les acides gras, c'est-à-dire au savon desséché.

Voici comment on opère : On chauffe le chlorhydrate solide avec huit à dix fois son poids de savon sec ou bien avec deux fois son poids de benzoate de potasse ; on opère dans des tubes scellés à la lampe, à une température comprise entre 240 et 250 degrés, et soutenue pendant trente à quarante heures au moins. Après refroidissement, on brise les tubes et l'on introduit dans une cornue tubulée leur contenu, dont la consistance est gélatineuse. On distille jusqu'à ce que l'apparition de vapeurs blanches annonce que la substance grasse est sur le point de se décomposer. On chauffe de nouveau le produit volatil ; on met à part les premières gouttes qui se dégagent vers 160 degrés, et l'on recueille séparément ce qui passe ensuite jusque vers 180 degrés. Ce produit se prend en une masse cristalline, soit immédiatement, soit au bout de quelques heures. On égoutte cette masse et on la comprime fortement entre des feuilles de papier buvard jusqu'à ce que le papier cesse d'être humecté. C'est le carbure d'hydrogène cherché, le véritable camphène, $C^{20}H^{16}$.

Il est solide, cristallisé, doué d'un aspect et de propriétés

physiques tellement analogues à celles du camphre, que, de prime abord, il serait difficile de l'en distinguer. Son odeur est beaucoup plus faible et souvent masquée par des traces de produits odorants développés durant sa préparation. Il fond à 45 degrés et bout vers 160 degrés; il se sublime, à la manière du camphre, dans les vases qui le renferment. Il dévie à gauche le plan de polarisation, mais dans une proportion plus forte que l'essence de térébenthine; car le pouvoir rotatoire du carbure principal contenu dans cette essence, rapporté au rayon rouge, est égal à — 32°,3, tandis que celui du camphène s'élève à — 49°,1.

Le camphène se combine directement avec l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, et régénère le monochlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}.HCl$. Dissous dans l'alcool, puis saturé de gaz chlorhydrique, il se change entièrement dans le même chlorhydrate. Ce caractère éloigne le camphène de son isomère, l'essence de térébenthine, laquelle forme, dans toutes les conditions, une certaine quantité de chlorhydrate liquide; il établit en même temps que le camphène est bien réellement la base du monochlorhydrate cristallisé. L'analyse et la synthèse concourent à une telle conclusion; elle est appuyée d'une manière remarquable par la conservation du pouvoir rotatoire et par l'extrême analogie de propriétés physiques qui existe entre le chlorhydrate et le carbure d'hydrogène correspondant. Cette analogie semble indiquer la permanence du groupement moléculaire du carbure au sein de sa combinaison.

A ce même point de vue, les grandes analogies physiques qui existent entre le camphène, $C^{20}H^{16}$, et le camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^2$, conduisent à essayer de former le second corps au moyen du premier, par voie d'oxydation :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2.$$

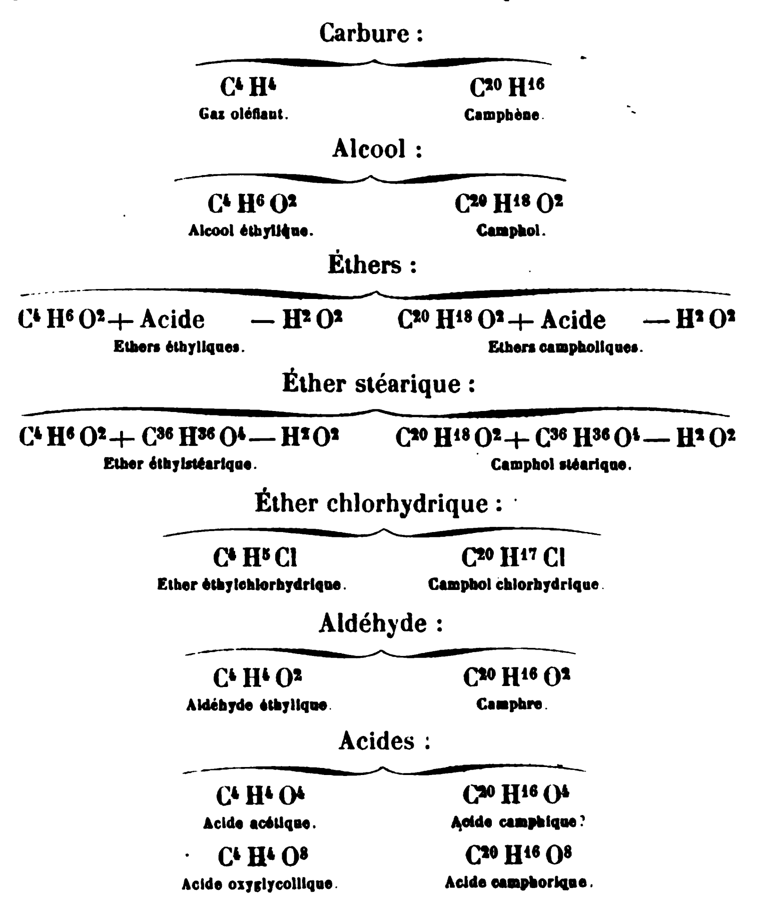
En effet, le camphène, oxydé sous l'influence du noir de platine, se métamorphose en une matière volatile et cristalline, douée de l'odeur et de l'aspect du camphre ordinaire, et probablement identique avec lui.

Si l'étude de ce corps démontre cette identité, il sera facile d'obtenir l'alcool campholique avec le camphène, puisque cet alcool se produit avec le camphre ordinaire. Il se trouvera

ainsi rattaché à un carbure d'hydrogène comme l'ont été les alcools dont on a exposé jusqu'ici la formation.

Les faits qui précèdent établissent les relations à la fois analytiques et synthétiques que l'alcool campholique présente vis-à-vis du camphre ordinaire et vis-à-vis du camphène, $C^{20}H^{16}$.

En effet, à la série des dérivés de l'alcool répondent terme pour terme les dérivés semblables du camphre de Bornéo :



Carbure :

C^4H^4 — Gaz oléfiant. $C^{20}H^{16}$ — Camphène.

Alcool :

$C^4H^6O^2$ — Alcool éthylique. $C^{20}H^{18}O^2$ — Camphol.

Éthers :

$C^4H^6O^2 + \text{Acide} - H^2O^2$ — Éthers éthyliques. $C^{20}H^{18}O^2 + \text{Acide} - H^2O^2$ — Éthers campholiques.

Éther stéarique :

$C^4H^6O^2 + C^{36}H^{36}O^4 - H^2O^2$ — Éther éthylstéarique. $C^{20}H^{18}O^2 + C^{36}H^{36}O^4 - H^2O^2$ — Camphol stéarique.

Éther chlorhydrique :

C^4H^5Cl — Éther éthylchlorhydrique. $C^{20}H^{17}Cl$ — Camphol chlorhydrique.

Aldéhyde :

$C^4H^4O^2$ — Aldéhyde éthylique. $C^{20}H^{16}O^2$ — Camphre.

Acides :

$C^4H^4O^4$ — Acide acétique. $C^{20}H^{16}O^4$ — Acide camphique ?

$C^4H^4O^8$ — Acide oxyglycollique. $C^{20}H^{16}O^8$ — Acide camphorique.

Ce ne sont point là de simples rapprochements de formules, toujours plus ou moins arbitraires, mais des comparaisons fondées sur les transformations expérimentales. Dans les deux

séries, les fonctions chimiques et les métamorphoses sont tout à fait parallèles. Les différences qui peuvent exister résultent surtout de la stabilité, beaucoup moindre en général dans les composés campholiques que dans les composés éthyliques.

SECTION X.

ALCOOL CHOLESTÉRIQUE, $C^{52}H^{44}O^{2}$.

---

§ 1.

De la recherche des alcools. — Les travaux synthétiques exécutés depuis quelques années établissent des liens généraux de plus en plus précis entre les matières carbonées les plus simples, étudiées de préférence par les chimistes, et cette grande multitude de principes immédiats naturels demeurés jusqu'à ce jour en dehors de toute classification. Par suite de ces découvertes, le groupe des alcools et de leurs dérivés, longtemps isolé et limité dans une série particulière, a reçu une extension immense : les principes les plus essentiels du règne végétal, les sucres, la mannite, la glycérine, les corps gras neutres et une foule de matières analogues se rattachent aujourd'hui, par leurs fonctions chimiques, à un petit nombre de lois et de relations fondamentales, analogues à celles qui président à la chimie des anciens alcools, mais plus variées et plus étendues. La chimie organique tend à se simplifier, en même temps qu'elle s'agrandit sans cesse.

Les méthodes générales à l'aide desquelles on peut établir si un principe déterminé, soit naturel, soit artificiel, jouit des propriétés des alcools, présentent surtout un extrême intérêt. Ce sont ces méthodes que l'on va exposer ; puis on en fera l'application à un alcool naturel, la cholestérine. Parmi les alcools proprement dits, c'est le seul qui n'ait pas été compris dans les études présentées jusqu'ici.

Rappelons d'abord que dans cet ouvrage on caractérise un alcool par la propriété de former des éthers. Pour mettre cette propriété dans tout son jour, il est nécessaire de préparer les

éthers par la réaction directe des acides les plus faibles, des acides gras par exemple, sur les composés oxygénés dont on recherche la nature.

Mais il faut éviter avec soin l'emploi de ces réactifs puissants, tels que l'acide sulfurique ou les chlorures acides, aptes à entrer en combinaison avec presque toutes les matières organiques, quelle qu'en soit la fonction véritable. Il faut également éviter de recourir aux méthodes fondées sur les doubles décompositions, car elles sont capables de tenir réunis à l'état naissant deux principes qui n'auraient l'un pour l'autre, à l'état libre, aucune affinité réciproque.

Du reste, les composés qui peuvent être obtenus par cette voie des doubles décompositions, aussi bien que ceux qui résultent de l'emploi des agents très-énergiques, ne possèdent point en général les caractères des éthers véritables. Tantôt ils ne jouissent point d'une neutralité réelle : les agents les plus faibles, l'eau même, suffisent pour en opérer presque aussitôt le dédoublement; tantôt, au contraire, et ceci s'applique surtout aux combinaisons sulfuriques et nitriques, ces composés nouveaux, une fois obtenus, ne peuvent plus se dédoubler d'une façon simple et directe, à la façon des éthers proprement dits.

Dans tous les cas, la formation de ces composés et leurs dédoublements les éloignent des combinaisons éthérées, et, par suite, ne permettent point d'assimiler leurs générateurs aux alcools véritables.

Pour prévenir tout doute à cet égard, il est nécessaire d'essayer si le composé oxygéné que l'on veut étudier s'unit directement aux acides faibles et manifeste ainsi sans aucune équivoque ses affinités caractéristiques. Voici par quelle méthode on parvient en général au résultat cherché (1) :

On chauffe à 200 degrés, pendant huit à dix heures, dans des tubes scellés, un acide organique faible, tel que l'acide butyrique, benzoïque ou stéarique, avec le corps neutre que l'on veut faire réagir : alcool, glycérine, mannite, éthal, cholestérine, etc. Dans ces conditions, la combinaison s'opère en gé-

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 440; 1854, et t. LVI, p. 53; 1859.

néral avec facilité. On sépare l'excès d'acide non combiné à l'aide des alcalis, l'excès du principe alcoolique par volatilité ou par dissolution, et l'on isole le composé neutre qui peut s'être formé. On constate qu'il est apte à reproduire ses générateurs, dans des conditions semblables à celles de la décomposition des éthers.

C'est ainsi que l'on peut unir aisément avec les acides les alcools méthylique, ordinaire, amylique, caprylique, éthalique.

La plupart des matières organiques oxygénées réputées neutres deviennent également actives dans ces conditions. L'union de tous ces principes avec les acides s'opère ainsi en vertu d'affinités simples et directes, et sans le concours des agents minéraux puissants, tels que les acides chlorhydrique ou sulfurique, le perchlorure de phosphore, etc. Ces agents sont parfois des auxiliaires utiles vis-à-vis des substances stables, telles que les anciens alcools, mais ils sont aussi très-propres à opérer la destruction des composés plus délicats ou tout au moins leur modification moléculaire.

La méthode fondée sur la combinaison directe s'applique à la recherche des alcools naturels ou artificiels; elle peut également servir à démontrer si un composé naturel, apte à se scinder en deux principes distincts, avec fixation d'eau, appartient à la famille des éthers composés. En effet, il suffit de reprendre celui de ces principes qui jouit de la neutralité, et de le chauffer à 200 degrés avec l'acide stéarique ou l'acide butyrique. On rentre ainsi dans la méthode précédente. On peut même l'appliquer à la synthèse du composé naturel primitif, dans le cas où ce composé s'est dédoublé en un principe acide véritable et en un principe alcoolique.

L'emploi de cette méthode vis à-vis des diverses catégories d'alcools donne lieu à une marche différente en ce qui touche la purification des composés obtenus, suivant le degré de volatilité ou de solubilité de ces principes.

Vis-à-vis des alcools très-volatils, tels que les alcools méthylique ou ordinaire, on ne rencontre aucune difficulté, et l'on rentre à certains égards dans des faits connus depuis le siècle dernier, comme en témoigne la production directe de l'éther acétique, découvert par Lauraguais en 1759. La seule différence, mais elle est essentielle, consiste dans l'emploi régulier

des vases scellés et d'une température de 200 à 250 degrés. Dans ces conditions nouvelles, le caractère direct de la réaction, la facilité et la promptitude avec lesquelles elle se produit vers 250 degrés, rappellent, jusqu'à un certain point, la combinaison telle qu'on est habitué à l'envisager en chimie minérale.

Vis-à-vis des composés oxygénés fixes et solubles dans l'eau, la méthode s'applique encore avec facilité, comme on le verra en parlant de la glycérine et des matières sucrées.

Mais les alcools fixes ou peu volatils et insolubles dans l'eau donnent lieu à des complications spéciales relativement à la purification des composés obtenus et à la constatation précise de la formation des éthers. On a déjà vu, à l'occasion de l'alcool campholique, comment ces difficultés peuvent être résolues vis-à-vis d'un alcool peu volatil, mais dont l'excès est cependant susceptible d'être éliminé par sublimation ; on va montrer maintenant comment on opère vis-à-vis d'un alcool tout à fait fixe, tel que la cholestérine.

§ 2.

Alcool cholestérique, $C^{52}H^{44}O^{2}$ (1). — La cholestérine, ou alcool cholestérique, découverte dans les calculs biliaires à la fin du siècle dernier, et retrouvée depuis dans la bile, dans le cerveau, dans la plupart des liquides normaux ou pathologiques de l'économie humaine, est remarquable par sa belle cristallisation, par ses propriétés analogues à celles des graisses et des résines, enfin par sa composition (2). Celle-ci peut être représentée par la formule

$$C^{52}H^{44}O^{2}.$$

La fonction chimique véritable et les analogies réelles de la cholestérine, jusqu'ici à peu près inconnues, sont établies par les faits qui vont être exposés, et surtout par l'étude de ses combinaisons avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique.

---

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 54 ; 1859.

(2) *Voir* les analyses de M. Chevreul dans les *Recherches chimiques sur les corps gras*, p. 153 ; 1823.

On obtient ces composés en chauffant la cholestérine avec les acides précédents à 200 degrés, pendant quelques heures, dans des tubes scellés à la lampe. Pour les purifier, on profite d'abord de leur neutralité et de leur résistance à la saponification, lesquelles permettent de les séparer de l'excès d'acide non combiné. Puis on tire parti de la grande solubilité de la cholestérine libre dans l'alcool bouillant, opposée à la solubilité faible, ou même presque nulle, de ses éthers dans le même dissolvant.

Les éthers cholestériques sont solides, cristallisables, plus fusibles que la cholestérine, plus ou moins solubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid, tout à fait insolubles dans l'eau. Leurs propriétés physiques : aspect, viscosité, phénomènes relatifs à la fusibilité, etc., sont intermédiaires entre celles des cires proprement dites et celles des résines.

D'après l'analyse, les éthers cholestériques peuvent se représenter par l'union de 1 équivalent de cholestérine et de 1 équivalent d'acide, avec séparation de 2 équivalents d'eau :

$$C^{52}H^{44}O^{2} + \text{Acide} - 2HO.$$

Ils sont neutres et n'agissent point sur la teinture de tournesol dissoute dans l'alcool bouillant. Traités à 100 degrés par les alcalis dissous dans l'eau, ces éthers résistent beaucoup plus longtemps que les corps gras neutres, et se comportent à cet égard à peu près comme le blanc de baleine. Cependant, au bout de huit à dix jours d'action des alcalis hydratés à 100 degrés, ces éthers se résolvent complétement en cholestérine et en acide, lequel demeure uni à l'alcali.

D'après diverses observations, il ne paraît pas improbable que quelques-uns de ces éthers, le composé stéarique notamment, existent soit à l'état normal, soit à l'état pathologique dans l'économie animale.

On va décrire la préparation des composés stéarique, butyrique, benzoïque. Chacun d'eux exige des précautions spéciales et fournit l'exemple d'un procédé général de purification.

§ 3.

Cholestérine stéarique :

$$C^{88}H^{78}O^4 = C^{52}H^{44}O^2 + C^{36}H^{36}O^4 - 2HO.$$

La cholestérine stéarique s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant huit ou dix heures, dans un tube scellé à la lampe, 1 partie de cholestérine avec 4 ou 5 parties d'acide stéarique. Après refroidissement, la pointe du tube contient quelques gouttelettes d'eau. Au fond se trouve une masse cireuse homogène, mélange de cholestérine libre, d'acide stéarique libre et de cholestérine stéarique. Aucun gaz ne se manifeste au moment de l'ouverture du tube.

On élimine d'abord l'excès d'acide stéarique. A cette fin, on introduit la matière dans un petit ballon, on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, et l'on maintient le tout à 100 degrés pendant quelques minutes. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant; le stéarate de chaux formé par l'acide libre du mélange primitif ne se dissout pas, tandis que la cholestérine libre et la cholestérine stéarique entrent en dissolution. On les obtient en évaporant l'éther. Le produit, redissous dans l'alcool bouillant, ne doit exercer aucune action sur la teinture de tournesol dissoute dans le même véhicule. Sinon, il serait nécessaire de recommencer les traitements par la chaux et par l'éther.

Reste à séparer la cholestérine libre. Dans ce but, on fait bouillir le mélange dans une petite capsule avec huit ou dix fois son poids d'alcool ordinaire, lequel dissout aisément à chaud la cholestérine libre et agit à peine sur sa combinaison stéarique. On décante l'alcool bouillant, et l'on répète cinq ou six fois le même traitement sur la combinaison demeurée insoluble.

La cholestérine libre est entièrement éliminée dès les premiers traitements, comme on l'a vérifié, en opérant sur des mélanges artificiels d'oléine, de margarine et de cholestérine. Dans ces épreuves de contrôle, la matière grasse neutre, privée de cholestérine par des traitements semblables aux précédents, a été ensuite saponifiée complétement, et on n'a vu reparaître après la saponification aucune trace de cholestérine.

Quand les traitements par l'alcool bouillant sont terminés, la cholestérine stéarique demeure au fond de la capsule; elle offre l'aspect d'une matière cireuse fondue. On la dissout dans l'éther bouillant, qui la dépose sous forme cristalline en se refroidissant.

La cholestérine stéarique est neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant. Elle est blanche, et cristallise en petites aiguilles brillantes, beaucoup plus volumineuses que la stéarine. Elle est peu soluble dans l'éther froid, presque insoluble dans l'alcool ordinaire, même bouillant.

L'analyse de ce corps conduit à la formule

$$C^{88} H^{78} O^{4}.$$

Soumise à l'action de la chaleur, la cholestérine stéarique fond vers 65 degrés en un liquide transparent; par le refroidissement, elle se solidifie en conservant l'aspect d'une matière cireuse, d'un blanc mat, et privée de structure cristalline. Ses points de fusion et surtout de solidification sont difficiles à déterminer exactement, parce que cette substance participe à quelques égards des propriétés des résines.

Chauffée sur une lame de platine, elle fond, dégage une odeur aromatique mais peu agréable, puis brûle avec une flamme blanche, sans laisser de résidu. Distillée, elle se décompose, et s'acidifie, sans laisser de charbon en quantité sensible.

Traitée à 100 degrés par la chaux éteinte en présence de l'eau, elle exige huit ou dix jours pour se dédoubler complétement. Elle se résout en acide stéarique, lequel demeure uni à la chaux, et en cholestérine libre. On isole cette dernière par l'éther, puis on met en liberté l'acide stéarique par l'acide chlorhydrique. Les deux générateurs de la cholestérine stéarique se trouvent ainsi reproduits dans leur état primitif par le fait de la saponification.

§ 4.

Cholestérine butyrique :

$$C^{60} H^{50} O^{4} = C^{52} H^{44} O^{2} + C^{8} H^{8} O^{4} - 2 HO.$$

La cholestérine butyrique s'obtient en chauffant à 200 de-

grés, pendant huit ou dix heures, dans un tube scellé à la lampe, la cholestérine avec l'acide butyrique.

Après refroidissement, on verse le contenu du tube dans une éprouvette qui renferme une dissolution concentrée de carbonate de potasse, puis on agite le tout avec de l'éther. On décante celui-ci, on le filtre, on le fait digérer sur du noir animal, et on l'évapore au bain-marie. On sépare ainsi l'acide butyrique excédant, et l'on obtient un mélange de cholestérine butyrique et de cholestérine libre.

On traite ce mélange par trois ou quatre fois son volume d'alcool bouillant, lequel dissout aisément la cholestérine et agit faiblement sur la combinaison butyrique. On décante l'alcool; la combinaison demeure insoluble au fond de la capsule. On répète quatre ou cinq fois ces traitements alcooliques, mais avec ménagement, parce que la cholestérine butyrique est un peu soluble dans l'alcool bouillant. Aussi une portion notable se trouve-t-elle sacrifiée dans la purification ; cependant une autre portion demeure insoluble et purifiée. On la fait recristalliser dans l'éther.

La cholestérine butyrique est une substance neutre, blanche, inodore, assez fusible, très-soluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant.

L'analyse de ce corps répond à la formule

$$C^{60} H^{50} O^{4}.$$

Les points de fusion et de solidification de la cholestérine butyrique sont très-difficiles à préciser, parce que cette matière, une fois fondue, demeure demi-molle et translucide, à la manière d'une résine, presque jusqu'à la température ordinaire.

Chauffée sur une lame de platine, elle fond, dégage une odeur d'abord aromatique, puis butyrique ; ensuite elle s'enflamme et brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse, moins éclairante que celle du composé stéarique ; elle ne laisse pas de cendres. Chauffée dans un tube, elle se décompose en s'acidifiant.

Les alcalis saponifient la cholestérine butyrique, avec régénération de cholestérine et d'acide butyrique.

§ 5.

Cholestérine benzoïque :

$$C^{66}H^{48}O^{4} = C^{52}H^{44}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4} - 2\,HO.$$

La cholestérine benzoïque se prépare, comme les précédentes, en chauffant la cholestérine avec l'acide benzoïque à 200 degrés, pendant huit ou dix heures. Le tube renferme alors un mélange de cholestérine benzoïque, d'acide benzoïque libre et de cholestérine libre.

Pour éliminer l'acide benzoïque excédant, on opère comme ci-dessus, mais avec des précautions spéciales au cas présent, et sans lesquelles on ne saurait obtenir la neutralité parfaite du produit, signe essentiel de sa pureté. On broie le contenu du tube avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse, de façon à réaliser un mélange aussi exact que possible; puis on introduit le tout dans une éprouvette, et l'on agite avec de l'éther. Quand celui-ci s'est séparé en couche surnageante, on en prélève quelques gouttes avec une pipette, et on les introduit dans un tube avec une trace de teinture de tournesol bleue et un peu d'eau : la teinture ne doit pas être rougie. Mais c'est là un résultat difficile à atteindre, parce que le benzoate acide de potasse formé tout d'abord est insoluble dans une dissolution de carbonate de potasse, ce qui entrave la neutralisation. On l'obtient cependant par une agitation très-prolongée, et surtout avec le concours d'un fragment de potasse caustique ajouté dans l'éprouvette.

Ce résultat atteint, on décante l'éther, on le filtre, on le fait digérer sur du noir animal, et on l'évapore, ce qui fournit un mélange de cholestérine benzoïque et de cholestérine libre, unies parfois avec quelques traces de benzoate de potasse. On traite ce mélange par huit ou dix fois son poids d'alcool bouillant, lequel dissout aisément les deux derniers corps, mais agit à peine sur la cholestérine benzoïque. On décante l'alcool bouillant, et cette combinaison demeure insoluble sans perdre, même à chaud, l'état solide. On réitère quatre ou cinq fois ces traitements alcooliques, et l'on fait recristalliser la cholestérine benzoïque dans l'éther bouillant.

La cholestérine benzoïque est une substance neutre, cristallisée en petites paillettes blanches, légères, brillantes et micacées; assez soluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool bouillant. Les cristaux examinés au microscope se présentent sous l'aspect de grandes lamelles analogues à celles de la cholestérine libre, mais un peu plus épaisses et d'apparence rectangulaire, tandis que les lamelles de la cholestérine sont obliquangles d'une manière très-marquée.

L'analyse de ce corps répond à la formule

$$C^{66} H^{48} O^{4}.$$

La cholestérine benzoïque, soumise à l'action de la chaleur, fond entre 125 et 130 degrés. Chauffée plus fortement sur une lame de platine, elle dégage une odeur spéciale, aromatique sans être agréable, puis elle brûle avec une flamme fuligineuse et sans laisser de cendres. Dans un tube, chauffée en petite quantité et avec précaution, elle se volatilise sans devenir acide et sans laisser de charbon. Si l'on opère sans précaution ou sur une quantité de matière un peu trop forte, elle fournit, entre autres produits, un sublimé d'acide benzoïque.

Traitée par la chaux éteinte et par l'eau à 100 degrés, la cholestérine benzoïque se décompose très-lentement, et finit par se résoudre en acide benzoïque et en cholestérine.

§ 6.

La cholestérine peut être regardée comme le type d'une série d'alcools monatomiques, représentés par la formule générale

$$C^{2n} H^{2n-8} O^{2}.$$

A cette série appartient également l'alcool cinnamique, $C^{18} H^{10} O^{2}$. C'est la série alcoolique la moins riche en hydrogène qui soit encore connue.

Bien des principes doués d'une fonction analogue pourront sans doute être découverts ou caractérisés en soumettant aux méthodes d'investigation exposées dans cette Section les diverses matières neutres cristallisables de nature cireuse ou résineuse dont la fonction demeure encore indéterminée.

Quoi qu'il en soit, la cholestérine constitue un alcool digne d'intérêt par le nombre élevé d'équivalents de carbone contenu dans sa formule : c'est l'une des matières organiques les plus complexes parmi celles qui ne résultent point de l'union de principes plus simples. Les alcools cérotique, $C^{54}H^{56}O^2$, mélissique, $C^{60}H^{62}O^2$, et leurs dérivés sont peut-être les seules substances organiques à équivalents bien déterminés qui puissent être rapprochés à cet égard de la cholestérine.

Ce dernier principe offre d'ailleurs des liens fort intéressants vis-à-vis des acides de la bile, principes immédiats naturels qu'elle accompagne dans l'économie. En effet ces acides peuvent être regardés comme des combinaisons de glycollamine et de taurine avec l'acide cholalique .... $C^{48}H^{38}O^8, 2HO$
et l'acide hyocholalique .... $C^{50}H^{40}O^8$
Or les formules de ces derniers acides sont assez voisines de celle de la cholestérine pour qu'il soit permis d'espérer les former par son oxydation.

Enfin la complication de la formule de la cholestérine et la relation numérique entre le carbone et l'hydrogène qu'elle renferme donnent lieu à quelques remarques importantes en ce qui touche les corps produits par ses décompositions. En effet, ces corps, dans les limites de nos connaissances présentes, appartiennent à deux séries de dérivés tout à fait distincts et que peu de substances sont aptes à produire simultanément. Dans les uns, le carbone et l'hydrogène sont unis à équivalents égaux ou à peu près, de même que dans le gaz oléfiant et dans l'acide acétique. Dans les autres, au contraire, le carbone prédomine sur l'hydrogène, de même que dans la benzine et dans les corps qui s'y rattachent. Bref, la cholestérine, $C^{52}H^{44}O^2$, se comporte comme si elle se partageait, dans les réactions, en deux groupes distincts correspondant à l'équation

$$C^{52}H^{44}O^2 = C^{2n}H^{2n} + C^{52-2n}H^{44-2n}O^2,$$

et fournissant chacun leurs dérivés particuliers.

Par exemple la décomposition de la cholestérine par la chaleur fournit :

D'une part, un carbure polymère du gaz oléfiant et volatil à 140 degrés ($C^{18}H^{18}$?), du gaz oléfiant, C^4H^4, et du gaz des marais, C^2H^4;

Et d'autre part, un carbure volatil à 240 degrés, qui semble être un homologue de la benzine ($C^{28}H^{22}$?), et un carbure moins volatil et encore moins hydrogéné (nC^3H ?) (1).

L'oxydation par l'acide nitrique forme à la fois :

D'un côté, de l'acide acétique et des acides homologues $C^{2n}H^{2n}O^4$,

Et d'un autre côté, de l'acide cholestérique, $C^{16}H^{10}O^{10}$, lequel est beaucoup moins hydrogéné.

Cette production simultanée de dérivés de la cholestérine appartenant à deux groupes fondamentaux distincts mérite d'être rapprochée de la formation de deux catégories de dérivés semblables et simultanés dans la décomposition de l'albumine et des principes azotés de nature animale. Elle rappelle d'ailleurs la synthèse des composés cinnamiques s'opérant par la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec un composé acétique. Peut-être la cholestérine pourra-t-elle être également formée par synthèse en combinant les deux groupes de composés révélés par ses décompositions analytiques.

---

(1) Heintz, *Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. LXXVI, p. 366 ; 1850.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS DES ALCOOLS PROPREMENT DITS.

SECTION PREMIÈRE.

GÉNÉRALITÉS.

§ 1.

Les alcools peuvent donner naissance à un nombre presque infini de composés dont la synthèse résulte immédiatement de celle des alcools eux-mêmes.

Les lois générales en vertu desquelles se forment ces composés divers, leurs fonctions chimiques et leurs propriétés essentielles ont été établies par l'ensemble des recherches exécutées en chimie organique depuis soixante ans; les théories les plus fécondes et les mieux fondées reposent sur leur étude. Chaque jour voit s'accroître la multitude des corps nouveaux dérivés des alcools et l'étendue des relations déduites de leur examen. Un grand nombre de ces corps artificiels sont identiques avec ceux qui se rencontrent au sein des êtres vivants, et une connaissance plus profonde des principes immédiats végétaux et animaux révélera sans doute l'existence de beaucoup d'autres composés naturels susceptibles d'être formés synthétiquement au moyen des alcools.

Les dérivés des alcools se rapportent à deux catégories distinctes. Les uns sont de nature éthérée et participent plus ou moins étroitement des propriétés moléculaires des alcools générateurs; ils sont formés par déshydratation, combinaison ou réduction. Les autres sont formés par voie d'oxydation et s'écartent davantage des propriétés des alcools générateurs.

I. Les composés de la première catégorie comprennent :

1°. Les éthers simples et les éthers composés, formés, soit

par déshydratation, soit par combinaison et par déshydratation simultanées :

$$C^4H^5O = C^4H^6O^2 - HO,$$
Ether simple. Alcool.

$$C^8H^8O^4 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$
Ether acétique. Alcool. Acide acétique.

2°. Les carbures d'hydrogène, formés, soit par déshydratation :

$$C^4H^4 = C^4H^6O^2 - H^2O^2,$$
Gaz oléfiant. Alcool.

soit par réduction :

$$C^4H^6 = C^4H^6O^2 - O^2,$$
Acétène. Alcool.

$$C^4H^5 = C^4H^5O - O.$$
Ethyle Ether.

3°. Les alcalis alcooliques, formés par combinaison avec l'ammoniaque et par déshydratation simultanée :

$$C^4H^7Az = C^4H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$
Éthylammine. Alcool. Ammoniaque.

4°. Les radicaux métalliques composés, formés par réduction :

$$C^4H^5Sn = C^4H^6O^2 + H + Sn - H^2O^2.$$
Stannéthyle. Alcool.

Ces divers groupes de dérivés sont aptes, dans la plupart des cas, à reproduire l'alcool générateur.

II. Les composés de la seconde catégorie, formés par oxydation, sont extrêmement nombreux ; ils comprennent :

1°. Les acides :

$$C^4H^4O^4 = C^4H^6O^2 + O^4 - H^2O^2,$$
Acide acétique. Alcool.

$$C^4H^4O^8 = C^4H^6O^2 + O^8 - H^2O^2,$$
Acide oxyglycollique. Alcool.

$$C^4H^2O^8 = C^4H^6O^2 + O^{10} - 2H^2O^2,$$
Acide oxalique. Alcool.

etc. ;

2°. Les aldéhydes, intermédiaires entre les acides et les alcools :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^6O^2 + O^2 - H^2O^2.$$
Aldéhyde. Alcool

Avec les acides eux-mêmes, on peut former deux groupes nouveaux de dérivés qui se rattachent à la seconde catégorie, à cause de leur origine ; ce sont :

3°. Les acétones, corps analogues aux aldéhydes, formés par l'action de la chaleur sur les acides :

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{2\,C^4H^4O^4} - C^2O^4 - H^2O^2;$$

4°. Et les amides, dérivés des sels ammoniacaux par déshydratation :

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^4H^4O^4, AzH^3} - H^2O^2.$$

Les composés obtenus par l'oxydation des alcools ne se prêtent à la régénération des alcools qu'avec plus de difficulté que les composés formés par simple déshydratation. Cependant cette transformation peut souvent être réalisée à l'aide de méthodes dont l'application est tantôt générale et tantôt individuelle.

Chacun des dérivés fondamentaux qui viennent d'être énumérés, devient le point de départ de nouveaux composés, et ceux-ci peuvent à leur tour servir à en former d'autres. Ainsi s'étend d'une manière presque indéfinie la chaîne des principes que l'on peut produire avec les alcools.

L'étude de la préparation de tous ces dérivés a été plus spécialement poursuivie sur les alcools ordinaire et méthylique et sur les combinaisons benzoïques ; mais les résultats auxquels on a été conduit par ces études particulières sont d'ordinaire d'une application très-générale, et se reproduisent sur tous les alcools.

En effet, lorsqu'on a composé un corps au moyen d'un alcool déterminé, suivant une méthode régulière, il suffit le plus souvent d'appliquer la même méthode à chacun des autres alcools pour composer toute une série de corps formés suivant les mêmes procédés, et susceptibles de jouer le même rôle chimique. C'est ainsi que la connaissance de la transformation en vertu de laquelle l'alcool. $C^4H^6O^2$
se change en acide acétique.................... $C^4H^4O^4$
a conduit à changer par les mêmes procédés
l'alcool méthylique................ $C^2H^4O^2$

en acide formique		$C^2 H^2 O^4$
l'alcool butylique	$C^8 H^{10} O^2$	
en acide butyrique		$C^8 H^8 O^4$
l'alcool amylique	$C^{10} H^{12} O^2$	
en acide valérique		$C^{10} H^{10} O^4$
l'alcool éthalique	$C^{32} H^{34} O^2$	
en acide palmitique		$C^{32} H^{32} O^4$
l'alcool benzylique	$C^{14} H^8 O^2$	
en acide benzoïque		$C^{14} H^6 O^4$

§ 2.

Relations entre les propriétés des alcools et celles de leurs dérivés. — Si l'on envisage les propriétés physiques et chimiques des composés organiques, soit dans la série des alcools, soit dans la série des corps qui en dérivent suivant une même loi générale, on reconnaît immédiatement que, parmi les corps formés suivant la même loi, les propriétés physiques et chimiques varient conformément à une gradation régulière. Cette gradation est déterminée par l'accroissement progressif de l'équivalent de l'alcool générateur. Il en résulte que non-seulement on peut prévoir la formation de tous les composés analogues à un dérivé connu d'un alcool déterminé, mais on peut même calculer jusqu'à un certain point les propriétés physiques et chimiques de tous ces dérivés.

Comparons, par exemple, les solubilités: l'alcool méthylique et l'alcool ordinaire se dissolvent en toutes proportions dans l'eau pure et même dans l'eau chargée de chlorure de calcium; l'alcool propylique se dissout dans l'eau en toutes proportions, mais il peut être précipité de sa solution aqueuse par le chlorure de calcium; l'alcool butylique exige 10 parties d'eau pour se dissoudre; l'alcool amylique est très-peu soluble dans l'eau; enfin l'alcool éthalique y est tout à fait insoluble. Les acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, palmitique, qui correspondent aux alcools précédents, varient dans leurs propriétés d'une manière toute semblable. A mesure que la richesse en carbone augmente, ces composés, d'abord liquides, très-fluides et solubles dans l'eau, tendent à y devenir insolubles et à prendre l'état huileux, puis l'état gras et solide.

L'énergie des actions chimiques exercées par ces acides décroît également suivant une gradation analogue depuis les acides formique et butyrique, acides assez puissants, surtout quand ils sont concentrés, jusqu'aux acides gras proprement dits, dont le caractère acide avait pu être tout d'abord contesté à l'époque de leur découverte.

Ces modifications progressives dans les propriétés d'une même suite de composés sont, dans certains cas, susceptibles de mesure : ainsi, par exemple, les points d'ébullition des alcools s'élèvent avec leur équivalent et à peu près proportionnellement à cet équivalent; il en est de même des points d'ébullition des acides, des aldéhydes, des carbures et généralement de tous les corps formés au moyen des alcools suivant une même loi régulière.

Des relations du même ordre se retrouvent dans l'étude des diverses propriétés physiques de tous ces dérivés : ces relations remarquables seront exposées avec les développements qu'elles méritent; elles jettent un jour plus complet sur le caractère des liens qui existent entre les alcools et les composés auxquels ils peuvent donner naissance.

§ 3.

Remarques sur les conditions de stabilité. — Tout en envisageant d'une manière abstraite les relations qui existent entre les alcools et leurs dérivés, il est cependant nécessaire de tenir compte des conditions particulières de stabilité qui président à la formation et à l'existence de chacun de ces dérivés. Ces conditions troublent plus d'une fois la généralité des prévisions fondées sur les formules et interviennent sans cesse dans les problèmes de synthèse.

Pour montrer la nécessité de cette réserve, il suffit de citer l'action si différente que l'acide sulfurique exerce, d'un côté sur le gaz oléfiant, auquel il se combine; et d'un autre côté sur le caprylène et sur le carbure $C^{20}H^{16}$, qu'il modifie isomériquement. On peut faire une remarque analogue en comparant l'action de la potasse sur l'aldéhyde benzoïque, qu'elle dédouble régulièrement, et l'action du même alcali sur l'aldéhyde ordinaire, que la potasse détruit en le résinifiant.

Comme il importe extrêmement, au point de vue synthétique, de connaître quels tempéraments ces conditions spéciales de stabilité viennent apporter aux prévisions abstraites, on va résumer ce que l'on connaît de plus général à cet égard, sans dissimuler que des indications de cet ordre peuvent souffrir de nombreuses exceptions.

Dans la série des alcools, la stabilité ne varie pas suivant le même rapport que la grandeur des équivalents ; mais, au contraire, la relation entre ces deux caractères suit une marche fort irrégulière.

Les composés méthyliques, les plus simples de tous, sont moins stables que les composés formés par l'alcool ordinaire. Ainsi, par exemple, l'alcool méthylique est décomposé par la chaleur seule entre 300 et 400 degrés, tandis que l'alcool ordinaire résiste même au rouge sombre; les alcalis, les acides, les sels, etc., décomposent également le premier alcool avec plus de facilité que le second. Le carbure méthylique correspondant au gaz oléfiant ne paraît point avoir été produit jusqu'à présent. De même, l'acide formique se décompose à 200 degrés en eau et oxyde de carbone, tandis que l'acide acétique résiste parfaitement au rouge sombre; l'acide formique anhydre et le chlorure formique n'ont point encore été obtenus, tandis qu'il est facile de préparer l'acide acétique anhydre et le chlorure acétique, etc. Cette instabilité des composés méthyliques semble tenir à ce qu'ils constituent les premiers termes de la série, les plus voisins de ces composés minéraux dont la simplicité et la stabilité prépondérante tendent toujours à déterminer la formation.

Des dérivés de l'alcool méthylique à ceux de l'alcool ordinaire la stabilité va donc en général croissant ; mais cette progression ne se continue point, et l'alcool ordinaire constitue à cet égard une sorte de maximum.

En effet, si l'on passe de cet alcool et de ses composés aux alcools propylique, butylique, amylique, etc., et à leurs dérivés, à mesure que l'équivalent s'augmente, la stabilité au contraire diminue sans cesse. C'est ce qu'il est presque toujours facile de reconnaître lorsque l'on traite ces alcools ou leurs dérivés par les réactifs. L'action de l'acide sulfurique sur les alcools, par exemple, met ce fait dans tout son jour : appliquée

à l'alcool ordinaire, elle peut le changer presque en totalité en gaz oléfiant; avec l'alcool propylique, elle fournit encore du propylène en quantité considérable, quoique très-inférieure à la proportion correspondante du gaz oléfiant; avec les alcools butylique, amylique, etc., la proportion du carbure normal va diminuant sans cesse jusqu'à s'effacer presque complétement, en même temps que se développent des produits secondaires de plus en plus abondants.

Réciproquement, l'acide sulfurique agit difficilement sur le gaz oléfiant libre, et cette action s'exerce seulement dans des conditions spéciales; tandis que cet acide absorbe aisément le propylène et le butylène; il s'y combine et déjà même il commence déjà à exercer sur ces carbures une action d'un autre ordre, en produisant une modification polymérique partielle. Enfin, avec l'amylène, et surtout avec le caprylène et le carbure $C^{20} H^{16}$, cette action modificatrice exercée par l'acide sulfurique devient un phénomène prépondérant, sinon même tout à fait exclusif.

Bref, de l'alcool ordinaire et de ses composés aux alcools propylique, amylique, caprylique, la stabilité décroît incessamment. Au point de vue synthétique, cette circonstance est loin d'être dans tous les cas défavorable : en effet, elle s'accompagne d'abord d'une aptitude plus grande à la combinaison et aux changements d'état moléculaire. C'est ainsi que le propylène s'unit plus facilement à l'acide sulfurique que le gaz oléfiant; ainsi encore les hydracides se combinent bien plus aisément au propylène, à l'amylène, au caprylène, au carbure $C^{20} H^{16}$, qu'ils ne s'unissent au gaz oléfiant. Par suite, les alcools et leurs dérivés, à mesure que leur équivalent s'élève et que leur stabilité diminue, se prêtent tout d'abord à des réactions plus variées, plus délicates et susceptibles d'être produites par des agents plus faibles. Seulement il est nécessaire de ne point dépasser, dans ces réactions, une certaine intensité, celle qui serait capable de détruire ou de modifier les composés primitifs ou bien ceux de nouvelle formation. Entre tous, les composés propyliques sont peut-être ceux dans lesquels cette juste mesure entre la stabilité et l'aptitude à entrer en combinaison se trouve le mieux réalisée.

Cette diminution de stabilité, jointe à une aptitude plus

[illegible] se manifeste surtout dans les com- [illegible] de 12 à 20 équivalents de carbone. [illegible] des actions délicates sur lesquelles [illegible] la chimie organique. Au delà, la stabilité [illegible] jusqu'à un certain point, en même temps [illegible] combinaison diminue.

[illegible] la vérité de cette proposition si [illegible] éthalique, cérotique, mélissique, cho- [illegible] de 32 à 60 équivalents de carbone, [illegible] caprylique, benzylique, cinnamique, qui [illegible] de 10 à 20 équivalents de carbone, ou [illegible] gras proprement dits, les cires, les ré- [illegible] tous corps dont l'équivalent est supérieur [illegible] à des substances dont l'équivalent se [illegible] ces mêmes limites, telles que les acides [illegible] caprique, les essences oxygénées, l'a- [illegible] les carbures naturels.

§ 4.

[illegible] exposer les relations qui existent entre les [illegible] On procédera d'une manière générale [illegible] le détail des propriétés de chaque combi- [illegible] on le ferait si l'on se proposait d'écrire un [illegible] Chimie organique, au lieu de retracer sim- [illegible] général des composés que l'on peut for- [illegible] Les liens que l'expérience établit entre [illegible] dérivés, aussi bien qu'entre ces dérivés [illegible] indiqués avec soin, et l'on s'attachera à dé- [illegible] les relations qui paraissent susceptibles d'être [illegible] au point de vue de l'analyse et au point de vue [illegible]

[illegible] est plus particulièrement nécessaire dans un [illegible] sur les relations synthétiques, car il s'agit [illegible] les corps les uns aux autres par leurs métamor- [illegible] déduites de l'expérience, et non par un sys- [illegible] artificiel de conventions symboliques. [illegible] principalement sur l'exposition des procédés [illegible] peut revenir d'un dérivé au corps primitif, d'un

acide, d'un aldéhyde ou d'un carbure d'hydrogène à l'alcool générateur. C'est à peine si ce genre de problèmes a été abordé jusqu'ici ; et cependant leur importance est extrême, car sans eux la science ne serait qu'un amas confus de faits isolés ; elle demeurerait privée de ses liens naturels et de sa certitude définitive.

Mais avant d'exposer cet ensemble d'idées et de résultats généraux, on croit nécessaire de préciser les règles de nomenclature adoptées dans cet ouvrage. Elles dépendent surtout des relations qui existent entre les alcools et leurs dérivés, et sont liées intimement avec les points de vue synthétiques sur lesquels ce Livre est fondé.

L'exposition en a été réservée jusqu'au moment actuel, afin de prévenir toute discussion étrangère aux faits fondamentaux relatifs à la synthèse des carbures d'hydrogène et des alcools. Ces faits d'ailleurs ont pu être développés avec précision, sans qu'il ait été nécessaire d'introduire d'innovation trop marquée dans les noms usités jusqu'à présent.

On réclamera quelque indulgence pour cette tentative d'une nomenclature générale. Elle s'efforce de tenir compte de tous les faits connus en chimie organique sans en fausser aucun et cependant sans nuire à la coordination logique de toutes les parties de la doctrine chimique.

En résumé, le présent chapitre comprend les objets suivants :

Section II. — Nomenclature.
Section III. — Éthers.
Section IV. — Carbures d'hydrogène.
Section V. — Alcalis.
Section VI. — Radicaux métalliques composés.
Section VII. — Aldéhydes et acétones.
Section VIII. — Acides.
Section IX. — Amides et composés cyaniques.
Section X. — Sera consacrée à l'énoncé rapide des relations qui ont été observées entre les propriétés physiques et la composition chimique des principes dérivés des alcools.

SECTION II.

NOMENCLATURE.

---

§ 1.

Les composés chimiques peuvent être désignés soit par des mots, soit par des signes figurés, c'est-à-dire par une nomenclature parlée et par une nomenclature écrite.

On connaît les règles simples et régulières à l'aide desquelles les chimistes s'accordent à désigner les combinaisons minérales. En chimie minérale, les corps simples s'unissent seulement deux à deux, trois à trois, etc., suivant un très-petit nombre de proportions distinctes, ce qui a permis de définir immédiatement toutes les combinaisons au moyen des noms des corps élémentaires qui les constituent. Malheureusement cette règle n'est point applicable aux composés organiques.

En effet, en chimie organique, un nombre presque infini de composés résultent de l'union de trois ou quatre corps simples. Tous ces composés sont formés suivant la loi des proportions définies, et leur multitude met complétement en défaut l'application des règles suivies en chimie minérale. D'où résulte la nécessité de conventions spéciales. Mais, jusqu'à présent, les chimistes n'ont point réussi à s'accorder sur ces conventions.

La nomenclature des composés organiques n'a été assujettie jusqu'ici à aucune règle fixe. Chaque savant a créé des noms pour les corps nouveaux qu'il avait découverts, d'après ses idées particulières et souvent même d'une façon tout à fait arbitraire. Si l'on ajoute que les auteurs des Traités généraux ont changé plus d'une fois les désignations primitives pour les rendre conformes à leurs hypothèses individuelles, on pourra juger de la confusion qui règne aujourd'hui.

Tantôt un même corps a reçu successivement plusieurs noms : c'est ainsi que le gaz oléfiant a été désigné tour à tour sous les noms de bicarbure d'hydrogène, d'éthérène, d'éthène, d'élayle, d'éthylène, etc.; le benzoène, sous les noms de réti-

naphte, de dracyle, de toluol, de toluène, d'hydrure de toluényle, etc. Cette surabondance de noms est d'autant plus fâcheuse, qu'elle s'applique à des corps plus nombreux et moins généralement connus.

Souvent même on a donné à un corps une dénomination anticipée, déduite d'opinions théoriques, sans autre fondement qu'une analyse incomplète; une semblable pratique peut induire en erreur sur la nature véritable du corps dénommé et sur les problèmes synthétiques dont il devient l'objet. Il suffit de citer à cet égard le nom de cyanure de phényle donné au nitrile benzoïque, quoique ce corps n'ait point été formé jusqu'à présent par la combinaison de l'acide cyanhydrique et du phénol. Il serait très-important de s'assurer s'il peut réellement être obtenu par un tel procédé; mais le nom même qui lui a été donné a paru rendre inutiles les expériences qui auraient pu être tentées dans cette direction. Toutes ces dénominations, données à des corps que l'on n'a point formés avec les générateurs qu'elles désignent, sont d'autant plus impropres, qu'elles tendent à faire regarder comme accomplies des réactions et des synthèses dont rien ne démontre encore la possibilité.

Cependant les relations qui existent entre les alcools et leurs dérivés sont de nature à mettre sur la voie de certaines règles simples et générales de nomenclature. Ces règles peuvent être extrêmement utiles, pourvu qu'on les déduise de la filiation réelle que l'expérience démontre entre un alcool et ses dérivés. En rattachant ainsi un composé à ses générateurs véritables, on rend leur relation réciproque sans cesse présente à l'esprit.

C'est sur ce principe que repose la nomenclature adoptée dans cet ouvrage. En fondant sur la synthèse les règles de la nomenclature, on s'efforcera de se mettre en dehors de toute hypothèse et d'éviter toute contradiction avec la nomenclature minérale; enfin on établira ces règles de telle sorte, qu'elles puissent se prêter aisément à exprimer toutes les prévisions et les découvertes ultérieures. Dans ce dessein, on ne cherchera pas à créer de toutes pièces un système de noms entièrement nouveaux; mais on choisira, parmi les désignations et les conventions partielles les plus généralement adoptées aujourd'hui, les plus simples, les plus claires, celles surtout qui paraîtront

susceptibles de former un ensemble régulier et conforme aux relations synthétiques. On évitera autant que possible toute confusion actuelle et toute confusion future, dans la limite des prévisions qui sont vraisemblables quant à présent. On se gardera d'ailleurs avec soin de toute innovation trop profonde dans les noms généralement acceptés, et l'on ne changera point ces derniers, si ce n'est exceptionnellement et pour prévenir l'emploi de mots trop contraires aux règles adoptées ou trop subordonnés à des hypothèses.

Voici quel est le système des conventions suivies pour la nomenclature dans le cours de cet ouvrage.

§ 2. — *Nomenclature parlée.*

Les substances organiques se distinguent en principes *simples* et en principes *complexes :* ces derniers résultent de l'union de plusieurs principes simples.

Les principes simples peuvent être des composés oxygénés ou des carbures d'hydrogène.

I. Les noms des *principes simples oxygénés* sont formés de deux mots, l'un générique, l'autre spécifique.

La fonction du principe se désigne par un substantif générique tel que *alcool*, *acide*, *aldéhyde*, *acétone*, *phénol*, *etc.*

On y joint un adjectif spécifique :

Alcool propylique.

Acide butyrique.

Phénol crésylique.

On a soin de désigner les corps dérivés d'un alcool ou d'un acide par le même adjectif spécifique que leur générateur. Ainsi l'on dit :

Aldéhyde butyrique }
Acétone butyrique } dérivés de l'acide butyrique.

On voit que tout repose ici sur le nom des alcools et sur celui des acides. Les derniers sont désignés par un adjectif emprunté à l'étude de quelque composé naturel ou artificiel, sans autre précaution que le choix d'un nom court et apte à se prêter à la formation des mots composés.

On pourrait désigner par le même adjectif un alcool et l'acide le plus simple qu'il peut former; mais il est préférable d'adopter deux adjectifs différents, parce qu'une désignation com-

mune produirait quelque confusion dans les noms des nombreux dérivés de l'alcool et de l'acide. D'ailleurs un alcool peut, en s'oxydant, fournir plusieurs acides, à chacun desquels répondent des dérivés particuliers.

Il est essentiel de remarquer que ces dérivés doivent renfermer tous la même proportion de carbone que leur générateur, pour répondre au même adjectif.

D'après la règle précédente, les noms des principes simples se composent en général de deux mots, ce qui donne une grande clarté à leur désignation, mais ce qui rend difficile la formation des noms des combinaisons que ces principes forment en s'unissant les uns aux autres. Pour prévenir cette difficulté, on contracte parfois les deux mots en un seul, de façon à désigner chaque principe simple par une appellation univoque :

Butyral, ou aldéhyde butyrique.

Valérone, ou acétone valérique.

Camphol, ou alcool campholique.

II. Les noms des *carbures d'hydrogène* dérivés d'un alcool sont univoques comme les précédents, et formés, les uns au moyen du nom de l'alcool, les autres au moyen du nom de l'acide.

Le carbure le plus hydrogéné, lequel renferme tout l'hydrogène de l'alcool, prend le nom de l'acide, modifié par la terminaison *ène* (1) :

Acétène, carbure C^4H^6, dérivé de l'alcool $C^4H^6O^2$, et rapporté à l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

Benzoène, carbure $C^{14}H^8$, dérivé de l'alcool $C^{14}H^8O^2$, et rapporté à l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$.

Les deux autres carbures principaux qui répondent à un alcool déterminé se dénomment à l'aide du nom spécifique de l'alcool, terminé dans un cas en *yle*, dans l'autre cas, en *ylène* :

Propylène, C^6H^6 } dérivés de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$.
Propyle, C^6H^7 }

(1) On a préféré cette convention, parce qu'elle répond à des noms déjà proposés et entraîne moins d'innovation. Les noms de *toluène*, *cumène*, etc., donnés aussi par divers auteurs à des carbures de cette série, ont été rejetés, parce qu'ils dérivent des noms d'acides dont l'équivalent en carbone est plus élevé que celui du carbure d'hydrogène désigné. On a également abandonné les noms d'*hydrure d'éthyle*, *hydrure de propyle*, etc., parce qu'ils reposent sur une hypothèse non démontrée et parce qu'ils ne se prêtent point à la formation des noms composés.

III. Les *principes complexes* résultent de l'union de plusieurs principes simples. Leurs noms se forment en ajoutant les noms des générateurs, conformément aux règles généralisées de la chimie minérale. Le nom de l'un des générateurs est employé sous forme de substantif et suivi par un adjectif, lequel indique l'autre générateur et, s'il y a lieu, sa proportion équivalente :

Camphol benzoïque, combinaison d'alcool campholique et d'acide benzoïque.

Mannite tristéarique, combinaison de mannite avec 3 équivalents d'acide stéarique.

Butyral diacétique, combinaison d'aldéhyde butyrique avec 2 équivalents d'acide acétique.

Bromure de propylène, combinaison de brome et de propylène.

Acide benzinosulfurique, combinaison acide de benzine et d'acide sulfurique.

Acide acétosulfurique, combinaison acide des acides acétique et sulfurique (1).

Les noms des composés produits par l'union de 3, 4, etc., principes distincts se forment également en réunissant les noms des générateurs, non sans une certaine complication de mots, correspondante à la complication réelle de la combinaison.

La règle qui précède est tout à fait essentielle, car elle s'applique au nombre presque infini des composés formés par l'union d'un petit nombre de générateurs; elle conduit à des noms simples, faciles à construire et à interpréter; elle peut être conservée, quelles que soient les opinions actuelles ou futures sur la constitution réelle des composés qu'elle dé-

---

(1) Les mots *acide sulfobenzidique*, *acide sulfacétique*, *acide sulfométhylique*, *acide sulfovinique*, *acide sulfonaphtalique*, etc., ont été écartés, parce qu'ils donnent lieu à une certaine confusion entre les composés sulfurés et les combinaisons sulfuriques. Ainsi, par exemple, le mot *acide sulfacétique* désignerait aussi bien l'acide acétique sulfuré que la combinaison d'acide acétique et d'acide sulfurique.

De plus le changement du mot *sulfurique* en *sulfate* dans la désignation des sels de ces acides conjugués n'étonne point l'oreille et est le même pour tous les acides analogues, tandis que dans les mots rejetés c'est le nom du composé organique variable uni à l'acide sulfurique qui se trouve modifié dans la désignation des composés salins et autres.

signe, car elle exprime simplement leurs générateurs ; enfin elle prévient l'emploi de ces noms barbares et incessamment variables suivant les hypothèses adoptées, genre de noms trop souvent employé dans la désignation des combinaisons nouvellement découvertes.

L'application de cette règle aux principes complexes les plus anciennement connus, tels que les éthers, les corps gras neutres, les combinaisons nitriques, chlorhydriques et ammoniacales, donne lieu à quelques remarques. En effet, la dénomination de tous ces composés, telle qu'elle est adoptée dans cet ouvrage, se déduit des mêmes principes généraux, mais avec certaines particularités consacrées par l'usage.

1. *Éthers.* — Pour former les noms des combinaisons neutres entre les alcools et les acides, on remplace le mot alcool par le mot *éther*, et l'adjectif correspondant à l'alcool est réuni en un seul mot avec celui qui répond à l'acide :

Éther propylacétique, combinaison d'alcool propylique et d'acide acétique (1).

2. *Corps gras.* — Les corps gras, formés par l'union de la glycérine avec les acides, se désignent en ajoutant au nom de l'acide la syllabe *ine :*

Butyrine, ou *glycérine butyrique*, combinaison de glycérine et d'acide butyrique.

Tristéarine, combinaison de glycérine avec 3 équivalents d'acide stéarique.

Acétodichlorhydrine, combinaison de la glycérine avec 1 équivalent d'acide acétique et 2 équivalents d'acide chlorhydrique.

3. *Combinaisons nitriques.* — Les combinaisons formées par l'union de l'acide nitrique et des principes organiques se désignent, les unes par l'adjectif *nitrique*, les autres par l'adjectif *nitré*.

L'adjectif *nitrique* s'applique aux composés qui régénèrent l'acide nitrique par simple fixation des éléments de l'eau :

Mannite trinitrique.

---

(1) Les noms *acétate d'oxyde de propyle*, *acétate de propylène*, etc., et analogues, ont été rejetés comme fondés sur des hypothèses. Ils offrent ce double inconvénient de ne point rapporter les éthers à leurs générateurs véritables et d'établir entre les éthers et les sels une assimilation illusoire.

[illegible] aux composés privés de cette pro- [illegible] suivant la même équation que les pré-

[illegible]

[illegible] ces deux catégories de composés sont [illegible]

[illegible] chlorhydriques. — Les combinaisons chlor- [illegible] être formées par deux procédés très-diffé- [illegible] conduit à des noms déduits de deux règles [illegible] semblables.

[illegible] regarder toutes comme dérivées d'un générateur [illegible] acide chlorhydrique avec élimination des élé- [illegible] Cette manière de voir exprime en général le [illegible] du composé, c'est celle qui s'accorde le mieux [illegible] de cet ouvrage.

[illegible] *chlorhydrique.*

[illegible] *chlorhydrique*, ou, par abréviation, *chlorure* [illegible]

[illegible] *chlorhydrique*, etc.

[illegible] encore former ces composés par l'union du chlore [illegible] les éléments d'un principe organique, tantôt par simple [illegible] avec élimination d'une proportion d'hydrogène [illegible] Ce dernier mode de formation comprend tous [illegible] regardés jusqu'ici comme produits par substitution. [illegible] noms de

[illegible] *d'éthylène*, combinaison de chlore et d'éthylène ; [illegible] par addition de ses composants, identique au glycol [illegible] chlorhydrique ;

[illegible] *monochloré*, combinaison de chlore et d'aldéhyde [illegible] substitution du chlore à l'hydrogène ; identique à l'acide [illegible] chlorhydrique ;

[illegible] *monochloré*, combinaison de chlore et de for- [illegible] avec substitution du chlore à l'hydrogène, identique [illegible] méthylchlorhydrique ;

[illegible] *bichloré*, identique au chlorure oxyglycol- [illegible]

[illegible] exemples montrent comment les deux modes de forma-

---

[illegible] des marais.

tion signalés ci-dessus donnent lieu en général à deux noms distincts pour chacun des composés auxquels ils s'appliquent. Il serait préférable de conserver une seule de ces dénominations, la plus conforme à l'ensemble des réactions, celle qui les rattache à l'acide chlorhydrique. Mais, dans l'état actuel de la science, on serait conduit par là à une multitude de désignations anticipées et hypothétiques, surtout relativement aux composés qui renferment plusieurs équivalents de chlore. C'est ce qui a décidé à conserver ici les deux systèmes simultanément, d'autant plus que tous deux comportent une grande clarté dans leur interprétation, et répondent à des générateurs bien définis.

Ces conventions relatives aux combinaisons chlorhydriques et chlorées s'appliquent également aux combinaisons bromhydriques et bromées, iodhydriques et iodées, sulfhydriques et sulfurées, etc.

5. *Combinaisons ammoniacales.* — Les combinaisons formées entre l'ammoniaque et les principes organiques peuvent être des sels, des amides ou des alcalis.

Les noms des sels se forment par les règles ordinaires :

Acétate d'ammoniaque.

Les amides diffèrent des sels ammoniacaux parce qu'ils renferment en moins les éléments de l'eau : on les désigne en remplaçant le mot *ammoniaque* par le mot *amide,* suivi d'un adjectif :

Amide acétique.

Amide oxalique.

On réunit parfois l'adjectif et le nom amide en un seul mot, surtout s'il s'agit de former les noms des combinaisons qui dérivent de l'amide lui-même :

Acétamide.

Acide oxamique, acide formé par l'union de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, avec élimination d'eau.

Éther propyloxamique, combinaison d'alcool propylique et d'acide oxamique.

Les mots *imide, nitrile,* etc., s'appliquent à des amides spéciaux plus déshydratés que les amides ordinaires. L'usage apprendra la signification précise de ces mots.

Si le composé dérivé de l'ammoniaque joue le rôle d'un al-

cali, on le désigne en réunissant l'adjectif spécifique de son générateur avec le mot *ammine*, lequel représente l'ammoniaque :

Éthylammine, combinaison d'alcool éthylique et d'ammoniaque.

Triéthylammine.

Éthylméthylammine, combinaison d'alcool éthylique, d'alcool méthylique et d'ammoniaque.

Glycollammine (1), combinaison alcaline d'acide glycollique et d'ammoniaque, formée avec élimination d'eau.

Etc.

Telles sont les principales conventions à l'aide desquelles on peut dénommer la grande majorité des composés organiques. Ceux-là seuls y échappent, qui n'ont point été ramenés dans des séries régulières par une étude analytique et synthétique suffisante. Les noms de ces derniers corps ne sauraient dès lors être formés quant à présent, si ce n'est au hasard. Il importe seulement d'éviter toute bizarrerie en les instituant; il faut surtout se garder de choisir pour les corps mal connus des noms susceptibles d'entraîner quelque confusion avec les séries bien étudiées. Du reste, ces principes, jusqu'ici demeurés en dehors de toute classification, sont destinés, soit à rentrer dans les groupes déjà établis, soit à devenir l'origine de groupes nouveaux : dans le premier cas, leurs noms devront être changés; dans le second cas, ils serviront de point de départ à la construction des noms de tout un ensemble de dérivés.

Les fonctions nouvelles qui pourront être découvertes donneront également lieu à des désignations nouvelles; mais celles-ci se déduiront sans difficulté des mêmes idées générales ; car ces idées n'expriment aucune hypothèse théorique, mais seulement des relations expérimentales de fonction et de génération synthétique entre les composés organiques.

§ 3. — *Nomenclature écrite.*

La nomenclature écrite repose sur l'emploi des formules. Au premier aspect, cette nomenclature présente en chimie

(1) Synonyme : sucre de gélatine.

organique une confusion au moins égale à celle de la nomenclature parlée. Chaque auteur a son système, ses conventions particulières pour dénommer tous les composés ; et un même principe se trouve souvent désigné par une multitude de formules diverses, les unes dites formules brutes, les autres prétendues formules rationnelles.

L'acide acétique, par exemple, l'un des composés organiques les plus simples, a été représenté tour à tour par les formules brutes suivantes :

$$C^4H^4O^4\ (1);\quad C^8H^8O^4\ (2);\quad C^2H^4O^2\ (3);\quad C^2H^4O^4\ (4).$$

Quant à ses formules dites rationnelles, elles sont innombrables :

En voici quelques-unes :

$$C^4H^3O^3, HO;\qquad C^4H^3(H)O^4;$$

$$C^4H^4 + O^4;\qquad C^4H^3O^2, HO^2;$$

$$(C^4H^3 + O^3), HO\ (5);\qquad (C^4H^3O^2 + O), HO\ (6);$$

$$(C^2H^3 + C^2O^3), HO;\qquad [C^2(C^2H^3)O^2 + O], HO;$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2, & O \\ H & O \end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \text{Ȼ}H^3 \\ \text{Ȼ}O^2 \end{matrix}\right\} & O \\ H & O \end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{array}{c} C^2\left\{\begin{array}{l} C^2\left\{\begin{array}{l} O^2 \\ H \end{array}\right. \\ H \end{array}\right. \\ H \\ \hline H \end{array}\right\} O^2;$$

Etc., etc.

---

(1) Notation ordinaire adoptée généralement il y a quelques années :

$$C = 6,\quad H = 1,\quad O = 8.$$

(2) Notation suivie il y a vingt-cinq ans :

$$C = 6,\quad H = 1,\quad O = 16.$$

(3) Notation Gerhardt :

$$C = 12,\quad H = 1,\quad O = 16.$$

(4) Notation de quelques auteurs vivants :

$$C = 12,\quad H = 1,\quad O = 8.$$

(5) C^4H^3 = acétyle de Berzelius.

(6) $C^4H^3O^2$ = acétyle de Gerhardt.

On peut juger par là des difficultés qui embarrassent aujourd'hui l'étude de la chimie organique et de l'obscurité que présentent souvent ses symboles, même pour les personnes les plus exercées. On cherchera à montrer ici comment cette obscurité peut être dissipée en ramenant les formules à leur sens véritable et absolu, et en revenant à certaines conventions dont quelques-unes ont été presque universellement reçues jusqu'à ces dernières années.

Les variations de la nomenclature écrite sont dues à deux causes principales : l'emploi d'équivalents différents par les divers auteurs, et le désir de traduire dans les formules des corps leurs principales réactions.

Il est facile de porter remède à la première cause, car il suffit que tous les chimistes adoptent par convention les mêmes équivalents. Par une convention de ce genre, acceptée généralement il y a vingt ans, liée aux équivalents de la chimie minérale, et dont l'abandon rendrait fort difficile la lecture des Mémoires rédigés depuis cette époque, on s'était accordé à regarder les poids équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène comme proportionnels aux nombres 6 (1) : 1 : 8. Parmi la diversité des opinions actuelles, cette convention est encore la plus généralement acceptée. Il suffira d'y revenir. Dans tous les cas, elle sert de base aux formules inscrites dans cet ouvrage.

Si plusieurs auteurs se sont écartés de cette notation dans ces dernières années, c'est en se fondant sur une idée inexacte de la signification véritable des formules chimiques.

Dans leur essence, ces formules n'expriment point autre chose que des rapports de poids. Là est toute leur certitude. Elle est indépendante de l'unité même que l'on adopte, pourvu que les rapports subsistent. Aussi c'est une illusion singulière, quoique fort répandue en chimie, que de croire changer les idées générales d'une science, par cela seul que l'on modifie le langage dont on se sert pour les exprimer. Si à des idées nouvelles répondent souvent des signes nouveaux, destinés à les exprimer, toute la découverte réside dans les idées et

(1) $C = 12$ serait sans doute préférable; mais il n'y a aucune raison valable pour modifier en même temps l'équivalent actuel de l'oxygène.

dans les prévisions qui en résultent : mais c'est se livrer à un exercice de pure scolastique que se borner à changer les signes, sans changer les idées, comme on l'a fait si souvent en chimie depuis quelques années : le fond de la science n'est point affecté par de tels changements. Ceci touche en même temps à la seconde source de la confusion qui règne dans les formules des composés organiques. Cette seconde source découle de l'extension exagérée qui a été donnée à la signification véritable des formules.

La formule d'un composé représente trois choses essentielles : la nature de ses éléments, leur proportion pondérale et l'équivalent du composé lui-même. A ce triple point de vue, les formules offrent un sens nettement défini et susceptible d'être discuté et établi avec certitude.

A l'aide des formules ainsi comprises et précisées, on peut également exprimer avec certitude toutes les transformations chimiques d'un composé, toutes les réactions auxquelles il peut concourir; car ce sont là des relations de poids et d'équivalents, exprimées par des équations algébriques et indépendantes de toute opinion individuelle ou hypothétique.

Mais cela n'a point suffi à la plupart des chimistes. Ils ont cherché à figurer dans la formule de tout corps formé par l'union de plusieurs principes distincts, les formules des principes générateurs. Dans le cas où l'union s'opère intégralement et sans élimination d'aucun élément, rien n'est plus facile, et, jusqu'à un certain point, plus légitime. Mais le plus souvent il n'en est point ainsi : les éléments de l'eau s'éliminent au moment de la combinaison, pour se fixer de nouveau au moment de la décomposition. Dès lors on ne saurait figurer dans la formule du principe composé les formules de ses générateurs. Au lieu de s'arrêter devant cette impossibilité, plusieurs chimistes ont préféré admettre dans les générateurs une constitution arbitraire, tantôt retrancher de leur formule les éléments de l'eau, tantôt mettre à part, dans l'un des générateurs l'oxygène, dans l'autre générateur l'hydrogène, et regarder ce qui restait de chacun d'eux comme le composé fondamental, le radical de ce reste. La formule d'un composé est devenue une sorte d'équation abrégée, représentant symboliquement l'équation complète et véritable de quelqu'une de ses réactions.

En s'écartant ainsi de l'expérience, loin de simplifier les opinions théoriques, on n'a réussi qu'à les multiplier au gré de la fantaisie individuelle. En effet, la plupart des auteurs ont décomposé, chacun à sa guise, l'équation complète qui exprime la formation d'un composé, et qui est susceptible algébriquement d'un nombre considérable de transpositions dans ses membres. De là cette multitude de formules prétendues rationnelles, obtenues en réalité en décomposant la formule d'un composé en formules plus simples, suivant des modes à peu près arbitraires. A chaque réaction d'un composé répond une formule de ce genre, qu'il est facile de déduire en abrégeant régulièrement l'équation qui exprime la réaction.

Entraîné par la logique des symboles à pousser à leurs dernières conséquences de semblables décompositions, plus d'un chimiste est arrivé au point de désigner les composés par des formules symboliques plus longues et plus compliquées que les équations mêmes qui expriment leur formation. On a ainsi perdu jusqu'aux derniers avantages de ces formules, jusque-là abréviatives (1).

Ce n'est pas tout : en vertu d'une tendance constante de l'esprit humain, beaucoup d'auteurs ont attribué à ces formules symboliques une signification concrète, et regardé comme des composés réels et fondamentaux ces générateurs prétendus, nés d'une simplification algébrique.

On a même étendu, conformément aux règles d'une logique inévitable, cette notation fictive aux composés minéraux, et on a cherché à substituer dans l'exposition des propriétés et des réactions des nitrates, des phosphates, des sulfates, etc., certains radicaux composés imaginaires, tels que le nitryle, le phosphoryle, le sulfuryle, etc., à l'azote, au phosphore, au soufre, c'est-à-dire aux corps simples véritables qui concourent à former les sels. C'est ainsi que la théorie des radicaux prétendus de la chimie organique en est venue, de conséquence en conséquence, à supprimer jusqu'en chimie minérale les corps simples véritables dans l'explication des phé-

(1) *Voir* ce qui est relatif à la stéarine, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 455; 1858.

nomènes élémentaires, c'est-à-dire à renverser de fond en comble son propre point de départ.

De là une confusion sans bornes dans les formules et dans les idées générales, et des entraves perpétuelles aux recherches synthétiques. Tantôt les générateurs véritables d'un composé se trouvent dissimulés et pour ainsi dire incompatibles avec les formules prétendues rationnelles, comme il arrive par exemple lorsque l'on représente l'alcool au moyen de l'éthyle; tantôt, au contraire, le langage adopté porte à admettre implicitement une synthèse qui n'a point été réalisée et dont ce langage même semble dispenser l'expérimentateur.

Dans un tel état de la science, il paraît nécessaire de ramener les formules chimiques à leur sens légitime et rigoureux, et de renoncer en général à tout algorithme relatif et conventionnel, si ce n'est par exception et lorsque l'on n'a à redouter aucune équivoque.

En général, on se bornera ici à représenter un corps par sa formule équivalente, sans décomposer celle-ci en formules secondaires. Seulement, pour exprimer la nature véritable des composés complexes, on joindra à leur formule équivalente l'équation complète qui exprime leur formation au moyen de leurs générateurs fondamentaux.

Dans le cas où un composé de ce genre peut être formé à l'aide de divers générateurs, on peut d'ordinaire réduire tous ces générateurs à certains d'entre eux et ramener par conséquent à une seule toutes les équations qui expriment la constitution du composé. C'est cette équation unique, fondée sur les générateurs qui produisent un composé directement et sous les influences les plus faibles possible, que l'on signalera de préférence; c'est cette même équation qui servira à former le nom du composé lui-même.

Par cet ensemble de conventions, toute hypothèse scolastique et tout symbolisme fictif se trouvent bannis, et rien n'est plus facile aux chimistes que d'adopter une même représentation des corps fondée sur la synthèse.

SECTION III.

ÉTHERS.

---

§ 1.

Le caractère le plus essentiel d'un alcool réside dans la propriété qu'il possède de s'unir avec presque tous les autres principes, tels que les acides, les alcalis, les aldéhydes, les alcools, les carbures eux-mêmes, etc.

Parmi les composés qui résultent de cette union, on distingue plus particulièrement, sous le nom d'*éthers*, les combinaisons formées entre un alcool et un acide ou un autre alcool. Ce nom d'éther avait été donné à l'origine à un composé formé par la déshydratation partielle de l'alcool. Mais, comme il arrive souvent dans l'histoire des sciences, ce composé semble aujourd'hui se trouver en dehors de la définition générale attribuée maintenant à sa dénomination primitive; cependant il ne saurait être séparé des autres éthers, car il se rattache d'une manière intime, par son origine et par ses propriétés, aux éthers mixtes formés par l'union réciproque de deux alcools.

Les propriétés des éthers composés, obtenus par l'union des acides avec les alcools, méritent une attention toute particulière. Formés par la combinaison directe de leurs composants, neutres dans la plupart des cas, ils conservent la propriété de reproduire l'acide et l'alcool générateurs sous l'influence d'agents convenablement choisis. On serait dès lors tenté de regarder les éthers comme des sels, et l'alcool comme une base semblable aux bases minérales. Cette assimilation répond en effet à quelques phénomènes; mais les analogies sont loin d'être étroites et complètes, car elles ne se retrouvent ni dans les conditions de formation, ni dans les propriétés physiques, ni dans les aptitudes chimiques des éthers.

Un sel se forme immédiatement par suite de la réaction réciproque de la base et de l'acide qui le constituent; l'un de ces deux corps, sinon tous les deux, entre presque toujours

en totalité dans la combinaison et se trouve complétement saturé. L'acide d'un sel peut être déplacé à l'instant par l'action directe d'un autre acide, aussi bien que sa base par l'action directe d'une autre base. Enfin tout sel peut échanger de suite et d'une manière complète sa base ou son acide contre la base ou l'acide d'un autre sel, par suite d'une double décomposition. Toutes ces réactions, tous ces échanges sont immédiats et directs.

Les éthers composés se comportent bien différemment : l'union de l'alcool avec les acides ne se réalise que d'une manière lente et souvent détournée, malgré le contact intime qui résulte d'une dissolution réciproque. En général, une portion de l'alcool et une portion de l'acide demeurent libres simultanément. Une fois produite, la combinaison ne se détruit plus en ses générateurs qu'avec une difficulté semblable à celle qui a présidé à son accomplissement. Si l'on essaye de déplacer l'acide contenu dans un éther à l'aide d'un autre acide, ce déplacement ne s'opère point d'une manière immédiate, comme dans les sels. L'alcool, de son côté, ne peut être déplacé immédiatement, ni par une base véritable, ni par un principe organique doué de propriétés analogues à celles de l'alcool lui-même. Enfin les éthers ne se prêtent point, en général, et si ce n'est sous l'influence d'affinités particulières, à ces doubles décompositions directes, faciles et complètes, dont la production régulière est l'un des caractères les plus saillants des composés salins.

Il est facile de préciser ces remarques par des exemples caractéristiques. Il suffit de citer l'éther chlorhydrique, lequel ne précipite point le nitrate d'argent, alors même que les deux corps sont mélangés dans un dissolvant commun, tel que l'alcool. L'éther oxalique est également sans action sur les sels de chaux. L'existence de l'éthylsulfate de baryte est plus frappante encore, car ce sel renferme à la fois de la baryte et les éléments de l'acide sulfurique, et cependant il est extrêmement soluble dans l'eau et n'a rien de commun avec le sulfate de baryte.

Bref, la formation d'un éther, aussi bien que sa décomposition, exige le concours du temps, d'une température plus ou moins élevée et souvent l'intervention d'agents auxiliaires qui semblent provoquer le phénomène chimique, sans y concourir par une affinité directe.

Les éthers et les sels ne sont pas moins différents au point de vue de leurs propriétés physiques : il suffit, pour s'en convaincre, de comparer un sel, l'acétate de soude par exemple, à la combinaison correspondante d'alcool et d'acide acétique, c'est-à-dire à l'éther acétique. L'acétate de soude est un composé solide, cristallisé, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et dans la plupart des liquides organiques, inodore, incapable d'être volatilisé; tandis que l'éther acétique est un composé liquide, presque insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'éther et dans la plupart des liquides organiques, enfin doué d'une odeur agréable et pénétrante qui atteste sa grande volatilité.

Une telle dissemblance entre les propriétés des éthers et celles des sels n'est point due au jeu d'affinités plus puissantes qui retiendraient les éléments des éthers plus fortement unis que les éléments des sels. Les éthers ne sont pas plus stables que les sels, comme on pourrait le croire en comparant la résistance de ces deux catégories de composés à l'action des alcalis. Loin de là, le contraire serait plus conforme à la vérité : si les éthers semblent résister tout d'abord à l'action instantanée des bases les plus énergiques, il n'en est pas moins constant que les bases les plus faibles, l'eau même, suffisent pour opérer la décomposition des éthers, sous la seule influence d'un contact prolongé pendant un temps suffisant.

Cette dissemblance entre les éthers et les sels semble liée à la circonstance suivante :

Un sel, un sulfate, un carbonate, un sulfite, par exemple, peut être formé par l'union directe et intégrale de l'acide et de la base qui le constituent :

$$BaO + SO^3 = BaO, SO^3.$$

Et réciproquement il peut, dans un grand nombre de cas et sous les réserves qu'impliquent les conditions de stabilité, reproduire directement et à l'état anhydre l'acide et la base qui l'ont engendré :

$$CaO, CO^2 = CaO + CO^2.$$
$$Fe^2O^3, 3SO^3 = Fe^2O^3 + 3SO^3.$$

On ne retrouve point en général les mêmes caractères dans la formation d'un éther par la combinaison de l'alcool avec un

acide. En effet, pour que cette formation s'accomplisse, il faut que les éléments de l'eau s'éliminent :

$$C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 = C^8H^8O^4 + H^2O^2.$$

Acide acétique. Alcool. Éther acétique.

Réciproquement un éther ne saurait en général se résoudre en ses générateurs, l'acide et l'alcool, sans fixer de nouveau les éléments de l'eau.

En résumé, les sels renferment en puissance la totalité des éléments de leurs générateurs, tandis que les éthers composés ne renferment point la totalité de ces mêmes générateurs ; et voilà sans doute pourquoi ils n'obéissent point immédiatement aux lois de Berthollet.

Pour mettre dans tout son jour cette différence fondamentale qui existe entre les sels et les éthers, il suffit de la comparer à la différence semblable, mais bien plus apparente, qui existe entre les sels ammoniacaux, corps analogues aux sels ordinaires, et les amides, corps analogues aux éthers.

Un amide et un sel ammoniacal ont les mêmes générateurs, mais ils diffèrent par les éléments de l'eau :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + AzH^3 = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{C^4H^4O^4, AzH^3}, \\ \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + AzH^3 - H^2O^2 = \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2}. \end{array}\right.$$

Or les sels ammoniacaux sont analogues aux sels ordinaires et participent des mêmes caractères dans leurs réactions les plus saillantes.

Au contraire, dans les amides les propriétés de l'ammoniaque et celles de l'acide sont latentes, absolument comme les propriétés des générateurs des éthers. Elles se manifestent seulement sous l'influence du temps et de la chaleur ; elles exigent d'ailleurs la fixation des éléments de l'eau sur le composé qui avait perdu ces éléments au moment où il a pris naissance. Enfin cette fixation régénère précisément le sel ammoniacal primitif.

Ainsi, les amides et les éthers se forment en vertu d'équations semblables :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}, \\ \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther acétique}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}. \end{array}\right.$$

Ils se produisent et se décomposent dans les mêmes conditions.

Bien plus, l'ammoniaque, à l'exclusion des bases proprement dites, peut déplacer directement l'alcool d'un éther en formant un amide, sans qu'il y ait fixation des éléments de l'eau :

$$C^8H^8O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^6O^2.$$

Éther acétique. Ammoniaque. Acétamide. Alcool.

Cette réaction achève d'établir l'équivalence entre les éthers et les amides, et la dissemblance entre les éthers et les sels proprement dits.

On va exposer successivement l'histoire résumée des éthers composés formés par l'union d'un alcool avec les acides ; celle des éthers mixtes formés par l'union réciproque des alcools ; celle enfin des éthers simples analogues à l'éther ordinaire. On terminera par l'indication des dérivés chlorurés des éthers formés par substitution.

§ 2.

Éthers composés. — Les éthers composés sont formés par la combinaison des alcools avec les acides. Pour chaque équivalent d'alcool entré en combinaison se séparent en général deux équivalents d'eau :

$$C^4H^5Cl = C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2.$$

Éther chlorhydrique (1). Alcool. Acide chlorhydrique. Eau.

$$C^8H^8O^4 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Éther acétique. Alcool. Acide acétique. Eau.

Tout éther peut se représenter comme composition et comme volume gazeux, soit par l'union d'un carbure d'hydrogène avec un hydracide ou un oxacide hydraté :

Éther chlorhydrique.... $C^4H^5Cl = C^4H^4, HCl.$
Éther acétique......... $C^8H^8O^4 = C^4H^4, C^4H^4O^4.$

(1) La plupart des auteurs distinguent les éthers à hydracides des éthers à oxacides. Cette distinction n'est fondée ni sur les propriétés comparées de ces deux catégories d'éthers, ni sur les équations de leur formation. Si elle a été conservée jusqu'ici, c'est à cause des systèmes symboliques adoptés pour représenter les éthers, lesquels diffèrent dans leur application à ces deux catégories de composés. Mais on n'a pas cru devoir maintenir dans cet ouvrage une distinction toute conventionnelle et qui ne repose point sur la nature des choses.

soit par l'union d'un éther simple avec un oxacide anhydre:

Éther acétique......... $C^8H^8O^4 = C^4H^5O, C^4H^3O^3$.

Ces deux manières de représenter les formules des éthers sont souvent commodes à employer dans l'exposition des phénomènes, et l'on y recourra parfois dans cet ouvrage, mais cependant avec réserve. Car il importe de se tenir en garde contre le sens réel que l'on serait porté à attribuer à ces formules : ce sont des équations abrégées, des notations symboliques, mais on ne saurait leur assigner un sens réel et direct sans fausser l'interprétation de la plupart des phénomènes. C'est à l'alcool qu'il faut toujours rapporter les éthers composés dans l'explication des réactions, et non à l'éther hydrique ou au bicarbure d'hydrogène, car les éthers se forment aisément au moyen de l'alcool et le régénèrent dans les conditions de décomposition les plus ménagées, tandis qu'ils ne se forment que difficilement avec l'éther ordinaire ou le bicarbure d'hydrogène, et ne reproduisent point ces corps, si ce n'est exceptionnellement.

Les éthers composés peuvent être rapportés à plusieurs types principaux, suivant la nature des acides qui concourent à leur formation :

I. Les acides monobasiques, l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique, par exemple, s'unissent avec l'alcool à équivalents égaux en éliminant 2 équivalents d'eau. L'éther formé est neutre. Il résulte de l'union de volumes égaux de vapeur d'alcool et de vapeur d'acide hydraté avec séparation d'un même volume de vapeur d'eau; et le volume de l'éther gazeux est le même que celui de l'alcool qui a concouru à le former :

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^4}_{\substack{\text{Éther benzoïque.}\\ \text{4 volumes gazeux.}}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\substack{\text{Alcool.}\\ \text{4 volumes.}}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\substack{\text{Acide benzoïque.}\\ \text{4 volumes.}}} - \underbrace{H^2O^2}_{\substack{\text{Eau.}\\ \text{4 volumes.}}}.$$

II. Les acides bibasiques, tels que l'acide sulfurique, l'acide oxalique ou l'acide succinique, s'unissent à l'alcool dans plusieurs proportions :

1. Tantôt ils se combinent à 2 équivalents d'alcool, avec élimination de 4 équivalents d'eau. L'éther formé est neutre;

pris sous forme gazeuse, il occupe la moitié du volume occupé par l'alcool générateur :

$$\underbrace{(C^2H^3O)^2, S^2O^6}_{\substack{\text{Éther méthylsulfurique.} \\ \text{4 volumes.}}} = \underbrace{S^2O^6, H^2O^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{2C^2H^4O^2}_{\substack{\text{Alcool méthylique.} \\ \text{8 volumes.}}} - 2H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{Éther oxalique.}} = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - 2H^2O^2.$$

2. Au lieu de 2 équivalents d'un même alcool, à un acide bibasique peuvent s'unir 2 équivalents d'alcools différents :

$$\underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\substack{\text{Éther} \\ \text{éthylméthyloxalique.}}} = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{oxalique.}}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\substack{\text{Alcool} \\ \text{ordinaire.}}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\substack{\text{Alcool} \\ \text{méthylique.}}} - 2H^2O^2.$$

3. Un acide bibasique peut se combiner avec 1 seul équivalent d'alcool en éliminant 2 équivalents d'eau : l'éther formé présente les propriétés d'un acide monobasique :

$$\underbrace{C^4H^5O, HO, S^2O^6}_{\text{Acide éthylsulfurique (1).}} = \underbrace{S^2O^6, H^2O^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide éthyloxalique.}} = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - H^2O^2.$$

Un seul de ces acides a pu être pesé sous forme gazeuse : c'est l'acide méthylsalicylique ; il occupe le même volume que l'alcool générateur.

4. Enfin un acide bibasique peut s'unir à 1 seul équivalent d'alcool en éliminant 4 équivalents d'eau pour former un éther neutre. On ne connaît jusqu'ici qu'un seul exemple de ce genre de combinaisons ; c'est un corps obtenu en décomposant l'éther succinique par le potassium (2) :

$$\underbrace{C^{12}H^8O^6}_{\text{Éthylsuccinide.}} = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - 2H^2O^2.$$

Il est probable qu'il existe d'autres composés analogues formés par les acides bibasiques et tribasiques, mais on n'a point cherché jusqu'ici à les obtenir.

III. Les acides tribasiques, tels que l'acide phosphorique et l'acide citrique, peuvent fournir au moins trois combinaisons éthérées :

---

(1) Synonyme : acide sulfovinique.

(2) FEHLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 192 ; 1844.

1. Un éther neutre, formé par l'union de 1 équivalent d'acide et de 3 équivalents d'alcool, avec élimination de 6 équivalents d'eau :

$PO^5, 3C^4H^5O =$	PO^8H^3	$+ 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2.$
Éther phosphorique.	Acide phosphorique hydraté.	Alcool.
$C^{24}H^{20}O^{14} =$	$C^{12}H^8O^{14}$	$+ 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2.$
Éther citrique.	Acide citrique.	Alcool.

On conçoit l'existence d'éthers analogues formés, non plus par 3 équivalents d'un même alcool, mais par 2 équivalents d'un alcool et par 1 équivalent d'un autre alcool, ou par 3 alcools différents.

2. Un éther acide, monobasique, résulte de l'union de 1 équivalent d'acide tribasique et de 2 équivalents d'alcool, avec élimination de 4 équivalents d'eau :

$PO^5, 2C^4H^5O, HO =$	PO^8H^3	$+ 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2.$
Acide diéthylphosphorique.	Acide phosphorique.	Alcool.

3. Un éther acide, bibasique, se produit par l'union de 1 équivalent d'acide tribasique et de 1 équivalent d'alcool, avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$PO^5, C^4H^5O, 2HO =$	PO^8H^3	$+ C^4H^6O^2 - H^2O^2.$
Acide éthylphosphorique	Acide phosphorique.	Alcool.

IV. Indépendamment des éthers précédents, dans lesquels la proportion équivalente d'alcool répond à la basicité des acides générateurs, il existe des éthers d'une autre catégorie, analogues aux sels basiques, dans lesquels 1 seul équivalent d'acide se trouve combiné avec un nombre d'équivalents d'alcool supérieur au nombre d'équivalents de base nécessaires pour saturer l'acide. Autant l'acide renferme d'équivalents d'oxygène, autant son éther peut renfermer d'équivalents d'alcool.

$BO^3.$	$BCl^3.$	$BO^3, 3C^4H^5O.$
Acide borique.	Chlorure borique.	Ether borique (1)
$PO^3.$	$PCl^3.$	$PO^3, 3C^4H^5O.$
Acide phosphoreux.	Chlorure phosphoreux.	Ether phosphoreux (2).
$C^2HO^3.$	$C^2HCl^3.$	$C^2HO^3, 3C^4H^5O.$
Acide formique anhydre.	Trichlorure formique.	Ether formique trialcoolique (3).

(1) ÉBELMEN et BOUQUET, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XVII, p. 55 ; 1846.
(2) RAILTON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 348 ; 1854.
(3) KAY, même Recueil, p. 346 ; 1854.

Ces éthers s'obtiennent au moyen des chlorures BCl^3, PCl^3, C^2HCl^3, correspondant aux acides anhydres. Ils occupent à l'état gazeux le même volume que les chlorures dont ils dérivent. Sous l'influence des alcalis ou des acides, ils reproduisent leurs générateurs oxygénés.

§ 3.

Les éthers composés se forment par la combinaison directe ou indirecte des alcools et des acides (1). On les obtient aussi au moyen des éthers simples et au moyen des carbures d'hydrogène.

Ces mêmes éthers peuvent se décomposer en fixant de nouveau les éléments de l'eau et régénérer l'acide hydraté et l'alcool qui leur ont donné naissance. Cette fixation s'exécute, tantôt directement, par la seule action de l'eau à une haute température (2), tantôt avec le concours auxiliaire des alcalis :

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4} + KO + HO = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3KO^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

L'ammoniaque décompose les éthers en formant d'une part de l'alcool, et de l'autre part un amide, apte à régénérer l'acide lui-même en fixant les éléments de l'eau :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}, \\ \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O^2} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}. \end{array}\right.$$

En définitive, par des méthodes multipliées, on peut régénérer l'acide et l'alcool qui ont concouru à former un éther composé.

Ainsi les relations qui existent entre les alcools et les éthers composés sont à la fois analytiques et synthétiques : elles forment un ensemble complet.

C'est en se fondant sur ces relations que l'on peut prévoir en général l'action des réactifs sur les éthers composés, pourvu

---

(1) *Voir* Livre IV.

(2) Sur cette action décomposante de l'eau réduite en méthode générale par l'emploi des vases clos : BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 443 ; 1854.

que l'on connaisse l'action séparée des mêmes réactifs sur l'alcool et sur l'acide générateurs. Voici quelques exemples :

L'acide nitrique agissant sur un éther composé de l'alcool ordinaire, forme à la fois les produits d'oxydation correspondants à l'alcool (aldéhyde, acide acétique, acide oxalique, etc.), et ceux qui répondent à l'acide combiné dans l'éther. En même temps prennent naissance divers produits secondaires et notamment de nouveaux éthers composés, tels que l'éther nitreux et l'éther acétique, formés par l'union de l'alcool naissant avec les acides qui résultent de la réaction même.

C'est en vertu des mêmes principes que l'acide sulfurique agissant sur l'éther oxalique pourra donner lieu, d'une part, à la formation des corps qui résultent de son action sur l'alcool, tels que l'acide éthylsulfurique, l'éther ordinaire, le gaz oléfiant, etc. ; et d'autre part, déterminer la production des corps qui résultent de son action sur l'acide oxalique, tels que l'acide carbonique, l'eau et l'oxyde de carbone. Enfin, dans certains cas, par suite de cette même décomposition, on voit prendre naissance l'éther formique ; ce corps résulte de la tendance de l'acide oxalique à se dédoubler en acide carbonique et acide formique, lequel demeure uni aux éléments de l'alcool naissant.

La transformation de l'éther oxalique en éther carbonique et oxyde de carbone sous l'influence du potassium, celle de l'acide éthyloxalique en acide carbonique et éther formique, au contact de la glycérine, s'expliquent de la même manière.

Il en est de même de l'action du chlore, de celle de l'hydrate de potasse, et en général de tous les réactifs sur les éthers composés.

Ce caractère complexe des éthers, cette propriété de se séparer en deux composés distincts, acide et alcool, permet d'expliquer une multitude de phénomènes de métamérie que présente leur histoire. Telle est, par exemple, la différence qui existe entre l'éther méthylacétique

$$\underset{\text{Éther méthylacétique}}{C^6H^6O^4} = \underset{\text{Alcool méthylique}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2,$$

et l'éther éthylformique

$$\underset{\text{Éther éthylformique}}{C^6H^6O^4} = \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide formique}}{C^2H^2O^4} - H^2O^2.$$

Ces deux composés, presque identiques au point de vue de leurs propriétés physiques, se distinguent surtout par leurs dédoublements.

On se borne à signaler ici l'existence de ces phénomènes de métamérie : ils seront développés dans le IVe Livre de cet ouvrage.

§ 4.

Le nombre des éthers composés est très-considérable, car chacun des acides minéraux et organiques s'unit avec chacun des alcools et forme avec lui un ou plusieurs éthers composés.

Parmi ces éthers, il en est un certain nombre qui se rencontrent au sein des êtres organisés et constituent des principes immédiats susceptibles d'être formés synthétiquement.

Tels sont :

L'acide méthylsalicylique, principe dominant de l'essence de Gaulthéria (1);

L'essence de moutarde ou éther allylsulfocyanique (2);

La cétine, principe constitutif du blanc de baleine (3), formé par la combinaison de l'éthal avec les acides gras (4);

La cire de Chine, formée essentiellement par une combinaison d'alcool cérotique (5) et d'acide cérotique (6);

La myricine ou éther mellissipalmitique (5), l'un des principes constitutifs de la cire d'abeilles (7);

La cinnaméine, principe contenu dans le baume du Pérou (suc de divers arbres appartenant au genre Myrospermum), le-

---

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 327; 1844.

(2) WERTHEIM, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 297; 1845. — BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 495; 1855.

(3) CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, p. 237, 347 et 450; 1823.

(4) Sur la formation artificielle de l'éther éthalstéarique et des éthers analogues : BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 70; 1859.

Cette formation peut être considérée comme établissant la synthèse du blanc de baleine.

(5) Cet éther n'a pas encore été formé synthétiquement.

(6) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 201; 1848.

(7) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 144; 1849.

quel principe paraît être identique (1) avec l'éther benzylcinnamique (2);

La styracine, principe contenu dans le styrax (produit par le Liquidambar oriental?) et dans le baume du Pérou, lequel principe est identique (3) avec l'éther cinnamylcinnamique (2);

Un éther campholique contenu dans le succin (4), etc.

Divers autres éthers artificiels, formés par l'union de l'alcool ordinaire et de l'alcool amylique avec les acides formique, acétique, butyrique, valérique, possèdent des propriétés analogues à celles des principes odorants du rhum, de la vieille eau-de-vie de Cognac, des pommes, des poires, des coings, des ananas, etc.; mais l'identité de ces principes odorants avec les éthers eux-mêmes est plutôt soupçonnée que démontrée d'une manière rigoureuse.

Comme application des méthodes synthétiques relatives aux éthers naturels, on va exposer la formation artificielle de l'essence de moutarde (5). Cette formation présente un contrôle tout spécial qui en augmente la certitude; il résulte de la métamorphose de cette essence en un composé cristallisé, géométriquement déterminable.

On produit l'essence de moutarde en traitant l'éther allyliodhydrique par le sulfocyanate de potasse :

$$\underset{\text{Ether allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} + \underset{\text{Sulfocyanate.}}{C^2AzKS^2} = \underset{\text{Essence de moutarde.}}{C^8H^5AzS^2} + KI.$$

D'ailleurs :

$$\underset{\text{Essence de moutarde.}}{C^8H^5AzS^2} = \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Acide sulfocyanique.}}{C^2AzHS^2} - H^2O^2.$$

La réaction s'exécute à 100 degrés dans des matras fermés à la lampe. On emploie les deux substances à peu près en pro-

---

(1) SCHARLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 168; 1856. — KRAUT, même Recueil, t. CVII, p. 208; 1858.

(2) Cet éther n'a pas encore été formé synthétiquement.

(3) E. KOPP, dans *Jahresb. von Liebig* für 1849, p. 450. — TOEL, même Recueil, p. 452. M. Strecker a donné la vraie formule de cet éther, p. 454.

(4) BERTHELOT et BUIGNET, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 86; 1859.

(5) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 495; 1855.

portions équivalentes, avec addition d'un peu d'eau. Au bout de quelques heures la décomposition est complète : on ouvre les matras, on y verse de l'eau, et l'on obtient une huile jaunâtre qui surnage une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. On isole cette huile au moyen d'un entonnoir à robinet, puis on la distille. Elle entre en ébullition un peu au-dessus de 100 degrés, puis la température s'élève peu à peu : la majeure partie distille vers 150 degrés.

Le produit le plus volatil paraît renfermer un peu d'essence d'ail, résultat de quelque réaction secondaire. Mais le produit principal, celui qui distille vers 150 degrés, présente les propriétés connues et la composition de l'essence de moutarde : il exerce la même action sur les yeux et sur la peau.

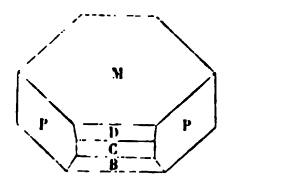
Traité par l'ammoniaque, ce liquide se dissout lentement et fournit de l'allylurée sulfurée (thiosinammine) de la même manière que l'essence de moutarde naturelle :

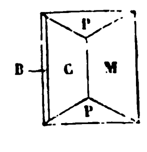
$$C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2.$$

Cette thiosinammine présente la composition et les propriétés générales de la thiosinammine obtenue avec l'essence naturelle. En outre, la forme cristalline de ces deux substances est tout à fait identique. Voici les détails qu'exige ce point essentiel de la démonstration :

La thiosinammine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques dont la base est souvent très-développée. On observe une modification tangente sur l'arête obtuse des faces rhomboïdales et plusieurs plans disposés parallèlement à la diagonale de la base qui joint les arêtes aiguës du prisme rhomboïdal.

Ces cristaux se présentent sous deux apparences distinctes, dont l'une simule à première vue la symétrie d'un prisme droit à base rhombe.





Les faces M sont souvent dépolies, tandis que les faces P

sont extrêmement brillantes. La modification tangente D est terne et peu développée. Les superpositions de lamelles sont assez fréquentes, ce qui apporte quelque entrave à la détermination précise des angles. Enfin les cristaux de thiosinammine sont parfois hémitropes et s'associent parallèlement à la face B.

Voici les symboles qui représentent ces cristaux :

$$\text{axes } a : b : c = 1 : 0{,}886 : 0{,}939.$$
$$\text{angle } o = 53^{\circ}{,}26';$$

$$P = a : b : \infty\, c;$$
$$M = \infty\, a : \infty\, b : c;$$
$$D = a : \infty\, b : \infty\, c;$$
$$B = a : \infty\, b : c;$$
$$C = a : \infty\, b : 2c.$$

Mesures :

(*n*) Thiosinammine préparée avec l'essence naturelle.
(*a*) Thiosinammine préparée avec l'essence artificielle.
(*m*) Angles adoptés.
(*c*) Angles calculés.

	(*n*)	(*a*)	(*m*)	(*c*)
PP =	95°,27′	95,43	95,35	»
PM = PM =	116,14	116,09	116,11	»
MB =	59,42	59,40	59,41	»
PB = PB =	107,06	»	»	107,03
PD =	137,02 environ	»	»	137,47
MD =	127,18	126,56	»	126,34
PC = PC =	129,42	129,18	»	129,05
MC =	95,08	95,05	»	94,30

L'identité de la thiosinammine, quelle qu'en soit l'origine, est le plus sûr garant de l'identité de l'essence de moutarde artificielle avec l'essence naturelle.

§ 5.

Éthers mixtes (1). — Les éthers mixtes sont formés par la

(1) Williamson, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 77; 1850.

combinaison de deux alcools unis à équivalents égaux avec séparation de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Ether méthyléthylique.}}{C^6H^8O^2} = \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} - H^2O^2.$$

Cette composition est tout à fait analogue à celle des éthers composés : elle peut se représenter par l'union des éthers simples correspondant aux alcools combinés :

$$C^6H^8O^2 = C^4H^5O, C^2H^3O.$$

Les éthers mixtes s'obtiennent par voie de double décomposition en faisant réagir l'un sur l'autre les deux alcools engagés dans des combinaisons antagonistes, par exemple l'alcool potassé d'une part, et de l'autre, l'éther méthyliodhydrique, corps équivalent à l'alcool méthylique :

$$\underset{\text{Ether méthyliodhydrique.}}{C^2H^3I} + \underset{\text{Alcool potassé.}}{C^4H^5KO^2} = \underset{\text{Ether méthyléthylique.}}{C^6H^8O^2} + KI.$$

On peut encore former les éthers mixtes par diverses autres méthodes plus ou moins analogues. Mais ces éthers ne se produisent point par la réaction directe des alcools correspondants, sans doute parce que ces alcools ne possèdent point une affinité réciproque suffisamment énergique.

La transformation inverse, celle des éthers mixtes dans les alcools correspondants, présente plus de difficulté que le dédoublement des éthers composés; car on ne peut recourir, pour la provoquer, à l'affinité d'un alcali pour l'acide engagé dans la combinaison. Toutefois, ce dédoublement paraît s'opérer lorsque l'on traite les éthers mixtes par l'acide sulfurique concentré : cet acide sépare les deux alcools, en s'unissant à chacun d'eux pour former des éthers acides correspondants. On peut encore traiter l'éther mixte par l'iodure de phosphore, qui le décompose en formant deux éthers iodhydriques correspondant aux deux alcools combinés.

Certains principes naturels, tels que la salicine, le mélitose, le sucre de canne, etc., peuvent être rapprochés des éthers mixtes, car ils sont susceptibles de se dédoubler, dans des conditions analogues, en deux composés neutres semblables aux alcools.

§ 6.

Ethers simples. — Un éther simple peut se représenter en retranchant de la formule d'un alcool un équivalent d'eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Ether.}}{C^4H^5O} + \underset{\text{Eau.}}{HO}.$$

Deux litres de vapeur d'alcool contiennent les éléments d'un litre de vapeur d'éther et d'un litre de vapeur d'eau.

On prépare les éthers simples, tantôt en traitant les alcools par des agents déshydratants (acide sulfurique, chlorures métalliques, etc.), tantôt en décomposant par la potasse aqueuse ou par les oxydes métalliques certains éthers à hydracides, ou même les éthers nitriques, tantôt enfin par une double décomposition opérée entre deux composés alcooliques.

Ce dernier procédé mérite une attention toute particulière, car il conduit à assimiler les éthers simples proprement dits aux éthers mixtes formés par l'union de deux alcools différents. Voici comment on a été amené à cette assimilation :

Deux litres de vapeur d'éther ordinaire renferment les éléments d'un litre de vapeur d'alcool et d'un litre de gaz oléfiant.

Si donc on veut représenter l'éther par une formule correspondante au même volume gazeux que celle de l'alcool ou du gaz oléfiant, on sera obligé de doubler la formule de l'éther ordinaire écrite ci-dessus et de représenter ce corps par le symbole $C^8H^{10}O^2$:

$$\underbrace{\underset{\text{Ether.}}{C^8H^{10}O^2}}_{\text{4 volumes gazeux.}} = \underbrace{\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}}_{\text{4 volumes.}} + \underbrace{\underset{\text{Gaz oléfiant}}{C^4H^4}}_{\text{4 volumes.}}.$$

Il suit de là que la densité gazeuze de l'éther ordinaire se trouve offrir vis-à-vis de l'alcool et du gaz oléfiant précisément la même relation que celle de l'éther acétique présente vis-à-vis de l'acide acétique et du gaz oléfiant :

$$\underbrace{\underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4}}_{\text{4 volumes gazeux.}} = \underbrace{\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}}_{\text{4 volumes.}} + \underbrace{\underset{\text{Gaz oléfiant.}}{C^4H^4}}_{\text{4 volumes.}}.$$

Mais cette dernière équation représente en réalité, sous une forme abrégée, la production de l'éther acétique au moyen de l'acide acétique et de l'alcool, et cette analogie mène à regar-

[illegible] comme formé par la réunion d'un équiva-
[illegible] jouant un rôle analogue à l'acide acétique, avec [illegible] l'alcool, remplissant son rôle ordinaire :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2,$$

Éther acétique. — Acide acétique. — Alcool.

$$C^8H^{10}O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Éther ordinaire. — Alcool. — Alcool.

[illegible] On est conduit à rapprocher la constitution de l'éther ordinaire de celle des éthers composés.

Ce nouveau point de vue est corroboré par la comparaison des propriétés des éthers composés avec celles de l'éther ordinaire : les analogies physiques en particulier sont si grandes, qu'elles ont été l'origine de la généralisation du nom éther, comme on l'a dit au début de cette section.

Pour justifier ces derniers rapprochements par un exemple numérique, il suffira de rappeler qu'un éther composé de l'alcool ordinaire bout environ 42 degrés plus bas que l'acide hydraté qui a concouru à le former (1). Or l'alcool bout à 78 degrés et l'éther ordinaire à 36 degrés, c'est-à-dire 42 degrés plus bas. Il se comporte donc à cet égard comme un éther composé dont l'alcool constituerait l'élément acide.

C'est par des considérations de cet ordre que M. Williamson a été conduit à produire les éthers mixtes et les éthers simples eux-mêmes par double décomposition, en faisant réagir deux équivalents d'alcools engagés dans des combinaisons antagonistes, tels que l'éther iodhydrique d'une part, et l'alcool potassé de l'autre :

$$C^2H^3I + C^4H^5KO^2 = C^6H^8O^2 + KI,$$

Éther méthyliodhydrique. — Alcool potassé. — Éther méthyléthylique.

$$C^4H^5I + C^4H^5KO^2 = C^8H^{10}O^2 + KI.$$

Éther iodhydrique. — Alcool potassé. — Éther simple.

On voit quelle importance présente en chimie la diversité des points de vue relatifs sous lesquels on peut envisager un même ordre de phénomènes, et comment cette diversité même met en relief certaines analogies essentielles et conduit à de nouvelles découvertes.

---

(1) Voir la Section V de ce Chapitre.

Après avoir montré par quels procédés les éthers simples peuvent être formés au moyen des alcools, il reste à dire comment ces éthers reproduisent les alcools générateurs. Cette métamorphose réciproque a été développée avec détails dans le premier Chapitre (page 128). On rappellera qu'elle repose, entre autres procédés, sur la combinaison directe des oxacides avec l'éther simple, opérée sous l'influence d'une haute température, ce qui produit des éthers composés avec lesquels il est facile de régénérer l'alcool.

§ 7.

Dérivés chlorurés et sulfurés des éthers. — Les corps halogènes, chlore, brome, iode, peuvent attaquer les éthers sans en dissocier tous les éléments, et se borner à déplacer seulement tout ou partie de l'hydrogène en s'y substituant. D'où résultent de nouveaux composés, analogues aux éthers par leurs formules et, jusqu'à un certain point, par leurs propriétés.

Le soufre peut également, dans certains cas, se substituer, soit à l'hydrogène, soit même à l'oxygène.

On prendra comme exemples de ces divers composés ceux auxquels donnent naissance les éthers de l'alcool ordinaire, les mieux étudiés de tous jusqu'à présent.

On indiquera séparément l'action du chlore sur les éthers chlorhydriques, celle du chlore sur les éthers simples, et celle du chlore sur les éthers composés oxygénés.

Ce sont là trois types fondamentaux.

I. Dans les éthers chlorhydriques, tout se borne au déplacement successif de l'hydrogène par le chlore :

C^4H^5Cl : *Éther chlorhydrique* (1).

$C^4H^5Cl + 2Cl = HCl + C^4H^4Cl^2$,	éther	chlorhydr.	chloré,
$C^4H^4Cl^2 + 2Cl = HCl + C^4H^3Cl^3$,	»	»	bichloré,
$C^4H^3Cl^3 + 2Cl = HCl + C^4H^2Cl^4$,	»	»	trichloré,
$C^4H^2Cl^4 + 2Cl = HCl + C^4HCl^5$,	»	»	quadrichloré,
$C^4HCl^5 + 2Cl = HCl + C^4Cl^6$,	»	»	perchloré.

(1) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIV, p. 328; 1837. — REGNAULT, même Recueil, 2e série, t. LXXI, p. 355; 1839.

Tous ces corps, de moins en moins volatils, occupent à l'état gazeux le même volume.

II. Les éthers simples éprouvent des changements semblables :

Éther méthylique.	C^2H^3O (1)	Éther ordinaire....	C^4H^5O (2)
» chloré.....	C^2H^2ClO	» monochloré.	C^4H^4ClO
» bichloré....	C^2HCl^2O	» bichloré....	$C^4H^3Cl^2O$
» perchloré...	C^2Cl^3O	» perchloré...	C^4Cl^5O

Dans la série méthylique on a pu déterminer les densités de vapeur; les trois premiers termes occupent le même volume, ils sont de moins en moins volatils. Au contraire, le dernier, l'éther trichloré, occupe un volume double de celui de l'éther méthylique dont il dérive (3), et est plus volatil que l'éther bichloré.

Les réactions des éthers simples chlorurés sont fort importantes, car elles se retrouvent dans l'étude des dérivés chlorés des éthers composés. Aussi est-il nécessaire de les indiquer ici brièvement.

1°. L'éther monochloré, traité par la potasse, se sépare en alcool et acide acétique avec production de chlorure (4) :

$$\underset{\text{Éther monochloré.}}{2C^4H^4ClO} + 3KO + HO = 2KCl + \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

(1) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 377; 1839.

(2) MALAGUTI, même Recueil, 2e série, t. LXX, p. 338; 1839, et 3e série, t. XVI, p. 5, 1846. — REGNAULT, même Recueil, 2e série, t. LXXI, p. 392; 1839.

(3) Gerhardt veut expliquer cette anomalie en admettant que le corps C^2Cl^3O se décompose, au moment où l'on détermine sa densité de vapeur, et double de volume, en formant $C^2Cl^4 + C^2Cl^2O^2$. Mais dans cette hypothèse il se serait produit *un gaz permanent*, l'oxychlorure de carbone, lequel aurait occupé la moitié du vase dans lequel la densité de la vapeur a été déterminée. Il est difficile d'admettre qu'un phénomène si apparent ait échappé à un expérimentateur aussi habile que M. Regnault.

(4) LIEBEN, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 647; 1859.

La substitution du chlore par l'oxygène, sous l'influence de la potasse, dans ce composé, aurait dû former de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$; mais $2C^4H^4O^2 + H^2O^2$ équivalent à $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2$, ce qui explique la régénération de l'alcool. [illegible], c'est ainsi que l'aldéhyde benzoïque a été changé en alcool benzylique.

2°. L'éther bichloré, traité par la potasse, forme du chlorure et de l'acétate (1) :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = 2KCl + C^4H^3KO^4.$$
Ether bichloré. Acétate.

L'acide acétique, $C^4H^3O^3, HO$, résulte ici de la substitution de l'oxygène au chlore dans le composé $C^4H^3Cl^2O$.

3°. L'éther perchloré se dédouble sous l'influence de la chaleur en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde perchloré :

$$2C^4Cl^5O = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$
Ether perchloré. Sesquichlorure de carbone. Aldéhyde perchloré.

et l'aldéhyde perchloré lui-même forme avec l'eau ou les alcalis de l'acide acétique trichloré :

$$C^4Cl^4O^2 + H^2O^2 = C^4HCl^3O^4 + HCl.$$
Aldéhyde perchloré. Acide acétique trichloré.

III. Un éther composé, soumis à l'action du chlore (2), échange graduellement son hydrogène contre du chlore : en général, il se forme d'abord un éther bichloré ; puis des produits de substitution de plus en plus profonds et finalement des éthers perchlorés, dans lesquels tout l'hydrogène du composé se trouve remplacé par du chlore.

Ces éthers perchlorés, sous l'influence de la chaleur, de l'eau, de la potasse, de l'alcool, se scindent en deux ou plusieurs groupes correspondants aux deux composants primitifs, l'acide et l'alcool.

Ainsi l'éther oxalique perchloré $C^{12}Cl^{10}O^8 = C^4O^6, 2C^4Cl^5O$, est décomposé par la chaleur en aldéhyde perchloré, correspondant à l'alcool, et en oxyde de carbone et gaz chloroxycarbonique, correspondants à l'acide oxalique :

$$C^{12}Cl^{10}O^8 = 2C^4Cl^4O^2 + C^2O^2 + C^2Cl^2O^2,$$
Ether oxalique perchloré. Aldéhyde perchloré. Oxyde de carbone. Gaz chloroxycarbonique.

la potasse le résout en oxalate, chlorure et acétate trichloré :

$$C^4O^6, 2C^4Cl^5O + 8KO = C^4O^6, 2KO + 4KCl + 2C^4Cl^3KO^4,$$
Ether oxalique perchloré. Oxalate. Acétate trichloré.

l'ammoniaque le décompose en oxamide, éther acétique trichloré, etc.

(1) Malaguti, *loco citato*.

(2) Malaguti, Mémoires cités ci-dessus.

En général, les éthers perchlorés de l'alcool ordinaire fournissent par la chaleur de l'aldéhyde perchloré, $C^4Cl^4O^2$, et parfois du sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6; par la potasse, de l'acide acétique trichloré; par l'ammoniaque, de l'acétamide trichlorée; par l'alcool, de l'éther acétique trichloré, etc. Dans tous les cas, le chlore engagé dans ces composés manifeste les affinités normales d'un élément comburant, au moment où l'on décompose les éthers chlorurés : d'où résultent d'ordinaire, à la place de l'alcool, les produits de son oxydation.

Aucun éther chloruré n'a été rencontré dans la nature.

IV. Les dérivés sulfurés des éthers appartiennent à deux catégories distinctes. Dans les uns, le soufre remplace l'oxygène, dans les autres, l'hydrogène.

1°. Le soufre remplace l'oxygène dans les éthers sulfhydriques, composés analogues aux éthers simples par leurs formules, leurs volumes gazeux et leur mode de formation. Tel est, par exemple, l'éther sulfhydrique ordinaire, C^4H^5S, ou $C^8H^{10}S^2$, que l'on peut assimiler à l'éther ordinaire, ou bien encore dériver de l'acide sulfhydrique envisagé comme bibasique :

$$C^8H^{10}S^2 = H^2S^2 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2.$$

L'un de ces éthers, l'éther allylsulfhydrique, C^6H^5S, se trouve dans la nature. Il constitue la partie principale de l'essence d'ail.

On peut le former, soit en décomposant l'essence de moutarde (éther allylsulfocyanique) par un sulfure alcalin (1) :

$$\underset{\text{Ether allylsulfocyanique.}}{C^8H^5AzS^2} + KS = \underset{\text{Ether allylsulfhydrique.}}{C^6H^5S} + \underset{\text{Sulfocyanate.}}{C^2AzKS^2},$$

ce qui ramène sa synthèse à celle de l'essence de moutarde; soit en faisant agir l'éther allyliodhydrique sur un sulfure alcalin :

$$C^6H^5I + KS = C^6H^5S + KI.$$

2°. Certains éthers chlorurés peuvent échanger une partie de leur chlore contre du soufre; celui-ci prend donc en définitive la place de l'hydrogène.

---

(1) WERTHEIM, *loco citato*.

Ainsi à l'éther bichloré .... $C^4H^3Cl^2O$
répondent (1) les corps .... C^4H^3ClSO
et .... $C^4H^3S^2O$

Ces trois composés, traités par la potasse, se décomposent de la même manière en formant un acétate :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = C^4H^3KO^4 + 2KCl.$$
$$C^4H^3ClSO + 3KO = C^4H^3KO^4 + KCl + KS.$$
$$C^4H^3S^2O + 3KO = C^4H^3KO^4 + 2KS.$$

V. Après avoir exposé la formation des dérivés chlorés et sulfurés des éthers, il resterait à dire comment on peut réaliser les réactions inverses, et remonter de ces dérivés, soit aux éthers primitifs, soit aux alcools générateurs. Si cette question n'est point résolue d'une manière générale, on peut cependant indiquer les solutions qu'elle a reçues dans plusieurs cas déterminés.

Les éthers sulfhydriques peuvent en général être désulfurés par l'emploi des bases ou des oxydes métalliques; d'où résulte la substitution de l'oxygène au soufre et le retour au composé éthéré primitif.

Quant aux autres éthers chlorurés ou sulfurés, le problème consiste à remplacer le chlore ou le soufre par l'hydrogène. On y réussit dans certains cas par l'emploi de l'hydrogène naissant. Les dérivés méthylchlorhydriques se sont surtout prêtés à cette substitution inverse (2), et il est vraisemblable qu'elle s'étendra à d'autres éthers sans grande difficulté. Mais les éthers chlorurés décomposables par l'eau ou par l'alcool ne peuvent être soumis directement à ce genre d'épreuves, et le retour de ces éthers aux composés générateurs exigera l'emploi de méthodes nouvelles, quoique fondées probablement sur les mêmes principes d'expérimentation.

Cependant il est nécessaire d'ajouter que l'on peut en général revenir d'un éther chloruré ou sulfuré à l'alcool générateur. Il suffit en effet de former le carbure alcoolique, l'éthylène par exemple, C^4H^4, avec cet éther. Or tout éther chloruré ou sulfuré, traité convenablement, peut fournir du sesquichlorure

(1) MALAGUTI, *loco citato*.
(2) MELSENS, *Comptes rendus*, t. XXI, p. 81; 1845.

de carbone, C^4Cl^6, ou même de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et ces deux composés peuvent être à leur tour changés en éthylène par des méthodes régulières.

Quoi qu'il en soit, les composés chlorurés et sulfurés jouent un rôle fort important en chimie organique, non-seulement par leur nombre et par la régularité des lois qui président à leur formation, mais aussi parce que les éléments actifs qu'ils renferment les rendent éminemment propres à servir d'intermédiaires dans les réactions et à concourir ainsi à l'application des méthodes synthétiques.

SECTION IV.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

---

§ 1.

Les carbures d'hydrogène dérivés des alcools se rattachent à trois types fondamentaux formés par deux procédés essentiellement distincts : les uns de ces carbures se déduisent des alcools par déshydratation ; tel est l'éthylène, ou gaz oléfiant, C^4H^4 :

$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2;$$

les autres par désoxydation ; l'acétène, C^4H^6, en fournit un exemple :

$$\underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - O^2;$$

d'autres enfin résultent d'une déshydratation partielle, suivie d'une désoxydation ; tel est l'éthyle, C^4H^5 :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - HO = \underset{\text{Ether.}}{C^4H^5O}, \\ \underset{\text{Ether.}}{C^4H^5O} - \quad O = \underset{\text{Ethyle.}}{C^4H^5}. \end{array}\right.$$

Ces trois types sont définis, non par leur formule, mais par leur origine et leurs réactions. Ils comprennent la plupart des

carbures d'hydrogène connus, et il est probable qu'une étude ultérieure permettra d'y rattacher tous les autres, ou du moins conduira à les ranger dans des catégories générales, analogues à celles-là.

Ces divers carbures donnent naissance à de nombreux dérivés. Les uns sont les mêmes que ceux des alcools, et se préparent le plus souvent par l'intermédiaire des alcools eux-mêmes : tels sont les alcalis, les radicaux métalliques composés, les aldéhydes, les acides, etc. : ils rentrent dans les cadres généraux de ce chapitre. Les autres au contraire sont spéciaux et dérivent des carbures d'hydrogène par une filiation directe et exclusive : ce sont les seuls qu'il y ait lieu de signaler dans la présente Section. Tels sont les dérivés formés par l'action du chlore, de l'oxygène, du soufre, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, etc. Enfin d'autres composés résultent de l'union réciproque des carbures d'hydrogène fondamentaux.

En indiquant brièvement la formation des plus intéressants parmi ces dérivés, on insistera sur les méthodes inverses à l'aide desquelles on peut revenir des dérivés d'un carbure d'hydrogène à ce carbure lui-même, et surtout du carbure d'hydrogène à l'alcool générateur.

Toutes ces réactions ont été principalement étudiées avec les carbures les plus simples de chaque série : leur extension expérimentale aux autres carbures est d'autant plus délicate, que l'équivalent de ces carbures est plus élevé.

§ 2.

Éthylène et carbures analogues.

Carbures alcooliques proprement dits :

Alcools..............	$C^{2n}H^{2p+2}O^2$
Carbures.............	$C^{2n}H^{2p}$

1. Cette série est le pivot de la plupart des composés volatils et le point de départ de la synthèse des substances organiques.

Elle comprend les carbures suivants, lesquels occupent à l'état gazeux le même volume que l'alcool générateur.

$C^{2n}H^{2n}$.

Éthylène, ou gaz oléfiant...	C^4H^4 (1)
Propylène..............	C^6H^6
Butylène...............	C^8H^8
Amylène...............	$C^{10}H^{10}$
Caproylène..............	$C^{12}H^{12}$ (2)
OEnanthylène............	$C^{14}H^{14}$ (2)
Caprylène.......	$C^{16}H^{16}$
Éthalène...............	$C^{32}H^{32}$
Cérylène...............	$C^{52}H^{52}$
Mélissène..............	$C^{60}H^{60}$

$C^{2n}H^{2n-4}$.

Camphène	$C^{20}H^{16}$

$C^{2n}H^{2n-10}$.

Cholestérène	$C^{52}H^{42}$

Aucun carbure $C^{2n}H^{2n-2}$, $C^{2n}H^{2n-6}$, $C^{2n}H^{2n-8}$ n'a été formé jusqu'ici avec les alcools correspondants.

2. Les carbures précédents se préparent en traitant les alcools par des corps propres à déterminer la séparation des éléments de l'eau.

Ils prennent également naissance dans la distillation sèche d'un grand nombre de substances organiques, surtout en présence des alcalis.

L'huile de naphte et le pétrole, composés naturels, semblent renfermer des carbures de cette série.

Les isomères du camphène se rencontrent dans un grand nombre de végétaux, mais on ne sait point encore les former artificiellement.

3. Les carbures alcooliques jouissent des deux propriétés

(1) Le terme le plus simple de cette série, C^2H^2, correspondant à l'alcool méthylique, n'a point été isolé jusqu'à présent.

(2) L'alcool correspondant est inconnu.

suivantes, tout à fait caractéristiques, et en vertu desquelles ils peuvent reproduire les alcools générateurs (1) :

Ils s'unissent directement et à volumes gazeux égaux avec les hydracides, et forment des éthers bromhydrique, chlorhydrique, iodhydrique :

$$\underbrace{\underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6}}_{\text{4 volumes.}} + \underbrace{\underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}}_{\text{4 volumes.}} = \underbrace{\underset{\text{Ether propylbromhydrique.}}{C^6H^7Br.}}_{\text{4 volumes.}}$$

Ils peuvent se combiner par voie indirecte avec les éléments de l'eau, produire les alcools et consécutivement les éthers composés :

$$\underbrace{\underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}}_{\text{4 volumes.}} + \underbrace{\underset{\text{Eau.}}{H^2O^2}}_{\text{4 volumes.}} = \underbrace{\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2.}}_{\text{4 volumes.}}$$

Ces méthodes synthétiques sont d'une grande importance, car plusieurs des carbures inscrits ci-dessus répondent à des alcools inconnus jusqu'à présent, et serviront sans doute à en réaliser la formation.

Les autres réactions des carbures alcooliques sont moins spécifiques, et se retrouvent dans l'histoire des carbures d'hydrogène qui appartiennent à des séries différentes.

4. *Dérivés oxygénés.* — L'oxydation directe des carbures $C^{2n}H^{2n}$ est difficile et irrégulière ; elle a été peu étudiée. On sait seulement que les carbures à équivalent très-élevé fournissent, en s'oxydant par l'acide nitrique, les mêmes acides que les corps gras proprement dits : acides butyrique, acétique, succinique, oxalique, etc. Mais ce sont là des produits généraux et dans lesquels le nombre d'équivalents du carbone et de l'hydrogène du composé primitif se trouve considérablement abaissé.

Pour obtenir une oxydation régulière, il faut opérer indirectement, c'est-à-dire produire d'abord avec les carbures d'autres composés plus faciles à manier. Tels sont les alcools, formés par voie d'hydratation, et les dérivés chlorurés, formés par substitution.

La transformation des carbures en alcools ramène l'oxydation des premiers corps à un problème plus général et qui sera traité ailleurs dans cet ouvrage. Il suffira de dire qu'elle

---

(1) *Voir* Livre II, Sections I, III, IV, V.

permet de changer régulièrement l'éthylène....... C^4H^4
en aldéhyde .... $C^4H^4O^2$
en acide acétique.......................... $C^4H^4O^4$
en acide glycollique....................... $C^4H^4O^6$
en acide oxyglycollique.................... $C^4H^4O^8$
en acide oxalique .... $C^4H^2O^8$

Etc., etc.

L'emploi des dérivés chlorurés (1) est moins détourné que l'emploi des alcools, et fournit des ressources spéciales et régulières, en raison des affinités puissantes du chlore pour les métaux.

En tirant parti de ces affinités, les dérivés chlorurés, bromurés, etc., des carbures d'hydrogène peuvent échanger l'élément halogène qu'ils renferment contre de l'oxygène, avec ou sans fixation des éléments de l'eau.

Ainsi se forment les glycols, ou alcools diatomiques, dont il sera question dans le Chapitre III (2) :

$$C^4H^4Br^2 + 4HO - 2HBr = C^4H^6O^4.$$

Bromure d'éthylène. Glycol.

Ainsi encore, le composé C^4Cl^6, dérivé de C^4H^4, peut, à l'état naissant (3), se changer en acide acétique trichloré :

$$C^4Cl^6 + 4HO = C^4Cl^3O^3, HO + 3HCl.$$

Chlorure d'éthylène perchloré. Acide acétique trichloré.

Le même composé C^4Cl^6, chauffé avec une solution alcoolique de potasse (4), échange complétement son chlore contre de l'oxygène, et devient de l'acide oxalique, $C^4O^6, 2HO$:

$$C^4Cl^6 + 8KO = C^4O^6, 2KO + 6KCl.$$

Oxalate de potasse.

[illegible] de ces échanges réguliers opérés entre le chlore ou le brome et l'oxygène et en vertu desquels s'oxydent les car-

---

(1) [illegible]

(2) [illegible] que l'on a signalé comme une réaction de ce genre la prétendue [illegible] du chlorure d'éthylène en éther acétique au contact de l'eau et [illegible] de la lumière solaire : l'éther acétique, dans ces conditions, [illegible] aux dépens du chlorure d'éthylène, mais il dérive [illegible] dont ce chlorure est souvent souillé, quand [illegible]

(3) [illegible] und Pharmacie, t. LIV, p. 182; 1844.

(4) [illegible] et de Physique, 3e série, t. LIV, p. 89; 1858.

bures d'hydrogène a été à peine abordée, si ce n'est dans les cas les plus simples.

On verra dans l'étude des composés oxygénés eux-mêmes comment on peut revenir de ces derniers composés aux carbures générateurs.

5. *Dérivés chlorés.* — L'éthylène et les carbures analogues s'unissent directement et à volumes gazeux égaux avec le chlore, le brome, l'iode :

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$
Ethylène. Chlorure d'éthylène (1).

$$C^{10}H^{10} + Br^2 = C^{10}H^{10}Br^2.$$
Amylène. Bromure d'amylène.

$$C^6H^6 + I^2 = C^6H^6I^2.$$
Propylène. Iodure de propylène.

On va indiquer les dérivés fondamentaux et typiques du chlorure d'éthylène, mieux étudiés jusqu'ici que ceux des chlorures, bromures, etc., des autres carbures d'hydrogène.

Traité par une solution alcoolique de potasse, le chlorure d'éthylène perd la moitié de son chlore sous une forme équivalente à l'acide chlorhydrique, et fournit de l'éthylène monochloré, C^4H^3Cl :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^4Cl^2 - HCl = C^4H^3Cl, \\ C^4H^4Cl^2 + KO = C^4H^3Cl + KCl + HO. \end{array} \right.$$

L'éthylène monochloré peut s'unir au chlore, comme l'éthylène lui-même, et son chlorure, $C^4H^3Cl^3$, est susceptible de la même réaction que le chlorure d'éthylène; il fournit de l'éthylène bichloré, $C^4H^2Cl^2$, etc. Par une suite systématique de réactions régulières, on parvient ainsi à obtenir les deux séries de dérivés qui suivent (2) :

C^4H^4	$C^4H^4Cl^2$
C^4H^3Cl	$C^4H^3Cl^3$
$C^4H^2Cl^2$	$C^4H^2Cl^4$
$C^4H\ Cl^3$	$C^4H\ Cl^5$
C^4Cl^4	C^4Cl^6

(1) Synonymes : liqueur des Hollandais, glycol dichlorhydrique.

(2) FARADAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVIII, p. 48 et 53; 1821. — REGNAULT, même Recueil, 2e série, t. LVIII, p. 308; 1835, et 2e série, t. LXIX, p. 151; 1838, etc.

Tous ces corps occupent, à l'état de gaz ou de vapeur, le même volume que l'éthylène générateur. Ils sont neutres à la manière des éthers chlorhydriques.

Les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène ne sont pas identiques, mais métamères avec ceux de l'éther chlorhydrique (1).

Les dérivés chlorés de l'éthylène et du chlorure d'éthylène sont aptes à régénérer l'éthylène générateur. Il suffit d'opérer une substitution inverse, de façon à remplacer le chlore par l'hydrogène.

Pour établir ce point, il est nécessaire de former l'éthylène avec les termes extrêmes de la substitution chlorée, avec l'éthylène perchloré, C^4Cl^4, et avec son chlorure, C^4Cl^6. Or, on a montré dans le I[er] Livre comment l'action de l'hydrogène libre, à la température du rouge sombre, suffit pour opérer cette régénération (2) :

$$C^4Cl^4 + 8H = C^4H^4 + 4HCl,$$
$$C^4Cl^6 + 10H = C^4H^4 + 6HCl.$$

Les bromures d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, de propylène, $C^6H^6Br^2$, etc., pouvent également reproduire le carbure générateur. Cette reproduction s'opère même dans des conditions mieux ménagées que les précédentes et plus propres à prévenir la destruction partielle des carbures d'hydrogène. En effet, on a montré (p. 18 et 19) comment ces bromures, traités à 275 degrés par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, reproduisent l'éthylène, le propylène, etc. Cette même réaction peut être appliquée à des produits d'une substitution plus avancée, tels que le propylène bibromé, $C^6H^4Br^2$, et le bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$ (3).

Les iodures d'éthylène et de propylène régénèrent plus aisément encore les carbures primitifs, car il suffit de les chauffer avec la potasse pour obtenir ce résultat.

L'ensemble des réactions qui précèdent jette un jour plus complet sur la constitution des composés chlorurés et bromurés et confirme les analogies qui existent entre le groupement

---

(1) [illegible] Livre IV.

(2) [illegible]

(3) [illegible] et de Physique, 3e série, t. LI, p. 58; 1857.

moléculaire de ces composés et celui des carbures d'hydrogène dont ils dérivent par substitution.

6. *Dérivés sulfurés.* — Les dérivés sulfurés des carbures d'hydrogène ne s'obtiennent pas par voie directe. Fort peu d'entre eux sont connus.

On n'a préparé jusqu'ici aucun dérivé sulfuré formé par substitution du soufre à l'hydrogène; mais on a obtenu plusieurs corps analogues aux dérivés oxygénés, en faisant agir les sulfures sur les dérivés chlorurés. En effet, les dérivés chlorurés des carbures peuvent échanger leur chlore contre du soufre, avec ou sans fixation des éléments de l'hydrogène sulfuré. Cet échange, analogue à celui du chlore contre l'oxygène, s'opère avec plus de facilité.

C'est ainsi qu'on obtient (1) le sulfure d'éthylène, $C^4H^4S^2$:

$$\underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^4H^4Cl^2} + 2KS = \underset{\text{Sulfure d'éthylène.}}{C^4H^4S^2} + 2KCl.$$

et son sulfhydrate, $C^4H^6S^4$ (2) :

$$C^4H^4Cl^2 + 2(KS, HS) = C^4H^6S^4 + 2KCl.$$

On peut même former des composés correspondants à des polysulfures : $C^4H^4S^4$, $C^4H^4S^{10}$:

$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^2 = C^4H^4S^4 + 2KCl,$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^5 = C^4H^4S^{10} + 2KCl.$$

La transformation de ces divers composés sulfurés en composés oxygénés ouvrira sans doute à la synthèse des ressources nouvelles; mais elle n'a point encore été tentée, non plus que le retour des dérivés sulfurés aux carbures générateurs.

7. *Dérivés nitrés.* — L'acide nitrique s'unit avec un grand nombre de substances organiques, en éliminant les éléments de l'eau : ceux de l'acide hyponitrique demeurent combinés à la place de l'hydrogène brûlé.

Les dérivés nitrés formés de cette façon avec les carbures alcooliques sont encore peu connus. Cependant on a formé directement (3)

---

(1) Löwig et Weidmann, *Annales de Poggendorff*, t. XLVI, p. 84; 1839, et XLIX, p. 123; 1840.

(2) Synonyme : glycol disulfhydrique.

(3) Bouis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 119; 1855.

le caprylène nitré........................ $C^{16}H^{15}(AzO^4)$
et le caprylène binitré..................... $C^{16}H^{14}(AzO^4)^2$
Peut-être quelques-uns des composés obtenus par l'action de l'eau régale sur l'albumine (1) pourraient-ils être envisagés comme les dérivés chloronitrés de carbures appartenant à la même série.

Les transformations de ces dérivés nitrés sont à peu près inconnues; mais il est probable qu'elles se déduiraient des mêmes lois que les métamorphoses des dérivés nitrés les mieux étudiés, tels que ceux de la benzine, de la naphtaline, etc. (*Voir* plus loin, p. 231.)

On n'a point essayé de régénérer avec ces corps les carbures d'hydrogène primitifs.

8. *Dérivés sulfuriques.* — L'acide sulfurique s'unit directement avec les carbures alcooliques dont l'équivalent est le moins élevé; il modifie les autres isomériquement.

On rappellera ici pour mémoire la formation directe des acides éthylsulfurique et propylsulfurique par la combinaison de l'éthylène et du propylène, avec l'acide sulfurique monohydraté (2):

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} + S^2O^6, H^2O^2 = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{C^4H^5O, S^2O^6, HO.}$$

L'acide sulfurique anhydre s'unit également à ces mêmes carbures, mais en formant des composés très-différents des précédents et privés de la propriété de régénérer les éthers des alcools. Tels sont
l'acide éthylènodisulfurique, bibasique, formé par 4 équivalents d'acide sulfurique (3)........................ $C^4H^4, 2S^2O^6, 2HO$
et l'acide éthylènosulfurique, monobasique, formé par 2 équivalents d'acide sulfurique (4)........... $C^4H^4, S^2O^6, 2HO$

(1) MULHAUSER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 176, 1854. Par exemple le corps suivant:

$$\underset{\text{Butylène trichloré binitré?}}{C^8H^3Cl^3(AzO^4)^2.}$$

(2) *Voir* Livre II, Sect. I, III et IV.

(3) Synonyme: acide éthionique. REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 98; 1837. — MAGNUS, même Recueil, 2e série, t. LXXII, p. 67; 1839.

(4) Synonyme: acide iséthionique. MAGNUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 151; 1833.

Le dernier est isomère avec l'acide éthylsulfurique, mais infiniment plus stable.

A l'un de ces derniers composés se rattache la taurine, principe naturel d'origine animale : c'est l'amide de l'acide éthylènosulfurique (1).

Les composés sulfuriques aptes à produire l'alcool peuvent dès lors reformer le carbure générateur; mais on ignore comment les composés dérivés de l'acide sulfurique anhydre pourraient être changés de nouveau dans ce même carbure fondamental.

§ 3.

Formène et carbures analogues.

Alcools................	$C^{2n}H^{2p+2}O^{2}$
Carbures	$C^{2n}H^{2p+2}$

1. Cette série comprend les carbures suivants, dont les formules représentent le même volume gazeux que l'alcool dont on peut les dériver (4 volumes).

$C^{2n}H^{2n+2}$.

Gaz des marais, ou formène (2)	$C^{2}H^{4}$
Acétène.....................	$C^{4}H^{6}$
Propionène................	$C^{6}H^{8}$
Butyrène....................	$C^{8}H^{10}$
Valérène....................	$C^{10}H^{12}$
Etc., etc.	

$C^{2n}H^{2n}$.

Le propylène................	$C^{6}H^{6}$

peut être dérivé de l'alcool allylique, $C^{6}H^{6}O^{2}$, au même titre que le formène, $C^{2}H^{4}$, de l'alcool méthylique, $C^{2}H^{4}O^{2}$; mais

(1) *Voir* Livre II, Section IX.

(2) On a aussi désigné ces carbures sous les noms d'*hydrures de méthyle*, d'*éthyle*, d'*amyle*, etc. Ces noms ont été modifiés ici, parce qu'ils reposent sur une hypothèse et surtout parce qu'ils ne se prêtent pas à la formation des mots composés propres à dénommer les dérivés de ces carbures et leurs combinaisons.

on se borne à signaler ce rapprochement, sans y insister, car le propylène se range plus naturellement parmi les carbures alcooliques formés par déshydratation.

$C^{2n}H^{2n-6}$.

Benzine (1).................	$C^{12}H^{6}$
Benzoène (2)...............	$C^{14}H^{8}$
Xylène.....................	$C^{16}H^{10}$
Cumolène (3)...............	$C^{18}H^{12}$
Cymène (4).................	$C^{20}H^{14}$

On n'a point formé de carbures de cette catégorie avec les alcools $C^{2n}H^{2n-2}O^{2}$; $C^{2n}H^{2n-4}O^{2}$; $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$.

Il existe un certain nombre de carbures artificiels obtenus avec des substances très-distinctes des alcools et qui semblent cependant se rattacher par leurs propriétés les plus essentielles aux carbures précédents. Ce sont les carbures formés par la distillation sèche, opérée surtout en présence d'un excès d'alcali.

Parmi les mieux caractérisés on citera :

Le styrolène (5)............	$C^{16}H^{8}$
Et la naphtaline..............	$C^{20}H^{8}$

Ces deux carbures ne se rattachent à aucun alcool connu; mais la synthèse totale du dernier a été démontrée (6), et le premier se forme avec l'acide cinnamique, dont la synthèse se ramène à celle de l'alcool benzylique (7).

---

(1) L'alcool correspondant à ce carbure est inconnu; mais l'homologie de la benzine avec les carbures de la même série n'est point douteuse.

(2) Synonyme : toluène. Ce nom, postérieur au nom benzoène, a été rejeté pour cette raison, et en outre parce qu'il dérive du nom de l'acide toluique, c'est-à-dire d'un corps dont l'équivalent en carbone est plus élevé.

(3) Synonyme : cumène. Ce nom a été rejeté ici, parce qu'il dérive du nom de l'acide cuminique, c'est-à-dire d'un corps dont l'équivalent en carbone est plus élevé.

(4) Du goudron de houille. L'identité de ce corps avec le camphogène, dérivé du camphre par déshydratation, n'est point démontrée.

(5) Synonyme : cinnamène. Ce nom a été rejeté ici, parce qu'il dérive du nom de l'acide cinnamique dont l'équivalent en carbone est plus élevé.

(6) Livre I, p. 32, 52, 67 et 71.

(7) Livre II, Chapitre I, p. 145.

2. Les carbures précédents se forment en traitant les alcools par des actions réductrices indirectes.

Tantôt on change un alcool en éther iodhydrique, puis on remplace l'iode de cet éther par de l'hydrogène (1) :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + HI - H^2O^2 = \underset{\text{Ether iodhydrique}}{C^4H^5I.} \\ \underset{\text{Ether iodhydrique.}}{C^4H^5I} - I + H = \underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6.} \end{array}\right.$$

Tantôt on change un alcool en carbure par déshydratation, on unit le carbure au brome, puis on remplace le brome par l'hydrogène (2). On passe ainsi de l'alcool, par exemple, $C^4H^6O^2$, à l'acétène, C^4H^6 :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4.} \\ \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4} + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^4H^4Br^2.} \\ \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^4H^4Br^2} - Br^2 + H^2 = \underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6.} \end{array}\right.$$

Les alcools benzylique et cyménique fournissent les carbures correspondants sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, laquelle détermine la formation d'un acide plus oxygéné que l'alcool benzylique, et corrélativement celle d'un carbure d'hydrogène (3) :

$$\underset{\text{Alcool benzylique.}}{3C^{14}H^8O^2} + KO = \underset{\text{Benzoate de potasse.}}{C^{14}H^5KO^4} + \underset{\text{Benzoène.}}{2C^{14}H^8} + 3HO.$$

Ces mêmes carbures peuvent être formés, non-seulement avec les alcools, mais avec les acides volatils à 4 équivalents d'oxygène : sous l'influence d'un alcali, l'acide perd tout son

(1) FRANKLAND, *Jahresb. von Liebig und Kopp* für 1849, p. 411. Ce savant avait à l'origine désigné l'acétène sous le nom de *méthyle*.

(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 56; 1857.

(3) CANNIZZARO, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 252; 1854.

oxygène uni à 2 équivalents de carbone sous forme d'acide carbonique (1) :

$$C^2H^4 = C^4H^4O^4 - C^2O^4,$$
Formène. Acide acétique.

$$C^{14}H^8 = C^{16}H^8O^4 - C^2O^4,$$
Benzoène. Acide toluique.

$$C^{16}H^8 = C^{18}H^{18}O^4 - C^2O^4.$$
Styrolène. Acide cinnamique

Les acides à 8 équivalents d'oxygène produisent les mêmes carbures sous l'influence des alcalis :

$$C^{12}H^6 = C^{16}H^6O^8 - 2C^2O^4.$$
Benzine. Acide phtalique.

Enfin ces carbures se retrouvent parmi les produits de la distillation sèche d'une foule de substances, telles que les huiles de houille, de schiste, de tourbe, etc. ; mais dans ce cas leur formation n'a plus lieu conformément à une dérivation simple et régulière.

Quelques-uns de ces carbures se rencontrent dans la nature : tels sont le formène, ou gaz des marais, dont le nom indique l'état naturel, et que l'on sait former de toutes pièces ; le cymène, identique ou isomère avec un carbure contenu dans l'essence de cumin, et le styrolène, identique ou isomère avec une huile essentielle contenue dans le styrax liquide.

3. On vient d'indiquer comment les carbures d'hydrogène de cette série peuvent être formés au moyen des alcools.

On va rappeler comment on peut revenir de ces mêmes carbures aux alcools dont ils dérivent. Les méthodes propres à atteindre ce but ont été exposées dans le Chapitre Ier du Livre II.

Le gaz des marais, C^2H^4, a été changé en alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, en substituant l'hydrogène au chlore, de façon à former l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl, puis en transformant cet éther dans l'alcool correspondant ; par le même procédé, on a changé le benzoène, $C^{14}H^8$, en alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$; mais cette méthode n'a point été étendue jus-

(1) Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 46 ; 1834 ; et t. LVII, p. 95 ; 1834.

qu'ici aux autres carbures d'hydrogène. Peut-être aura-t-on à surmonter quelques obstacles dus à l'isomérie, comme on l'a vu à l'occasion de l'alcool allylique. Quelques chimistes notamment pensent que l'acétène chloré, $C^4 H^5 Cl$, est isomère et non identique avec l'éther chlorhydrique; cette circonstance ne serait pas cependant un empêchement nécessaire à la transformation de l'acétène en alcool, car souvent les composés isomères, placés dans les mêmes conditions, fournissent les mêmes produits. Dans tous les cas, il est probable que l'acétène et ses dérivés pourraient être aisément changés en éthylène, $C^4 H^4$, soit par la chaleur, soit par l'action successive des agents de chloruration, puis des agents de substitution inverse; or l'éthylène régénère l'alcool.

En résumé, on voit que le problème relatif à la régénération des alcools au moyen des carbures de cette série est résolu en principe et en fait dans les cas fondamentaux; mais ce problème exige des recherches nouvelles et secondaires pour la résolution de chacun des cas particuliers qui n'ont point encore été abordés.

Venons à l'étude des dérivés de ces carbures d'hydrogène.

4. *Dérivés oxygénés.* — L'oxydation directe et régulière des carbures d'hydrogène de cette série ne réussit guère : en général, l'oxydation abaisse l'équivalent en carbone du composé mis en expérience.

Aussi pour former ces dérivés oxygénés est-il préférable de prendre pour point de départ, non les carbures eux-mêmes, mais les alcools, ou les composés chlorurés et nitriques.

En effet, les alcools peuvent être regardés comme les premiers produits de l'oxydation de ces carbures :

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2 H^4 O^2} = \underset{\text{Formène.}}{C^2 H^4} + O^2.$$

En s'oxydant à leur tour, ils fournissent des aldéhydes, des acides, etc., plus oxygénés et moins hydrogénés que le carbure primitif, et qui seront étudiés ailleurs d'une manière plus générale.

Les composés chlorurés donnent lieu à une autre méthode d'oxydation, également indirecte. Faciles à former, ils peuvent ensuite échanger leur chlore contre de l'oxygène.

Ainsi le formène, $C^2 H^4$, peut être changé d'abord en formène

trichloré, C^2HCl^3, puis celui-ci en acide formique, C^2HO^3, HO (1) :

$$C^2HCl^3 + 4KO = C^2HO^3, KO + 3KCl.$$

Mais ces exemples d'oxydation régulière n'ont encore été étudiés que dans fort peu de cas.

Les composés nitrés peuvent également servir d'intermédiaires à l'oxydation régulière des carbures d'hydrogène : ainsi

la benzine..................................	$C^{12}H^6$
a été changée en benzine nitrée	$C^{12}H^5AzO^4$
celle-ci en aniline (phénolammine)............	$C^{12}H^7Az$
et l'aniline en phénol (2).....................	$C^{12}H^6O^2$

Mais pour réaliser régulièrement cette suite d'intermédiaires, il est nécessaire de rencontrer les deux conditions suivantes : une grande stabilité dans tous ces corps et l'absence de composés secondaires : double condition qu'il n'est guère facile de remplir en général.

Le retour des composés oxygénés aux carbures de cette série ne s'opère point en général directement, mais il peut être effectué dans plusieurs cas, en revenant d'abord à l'alcool fondamental. Il sera exposé à l'occasion des composés oxygénés eux-mêmes.

5. *Dérivés chlorés.* — L'action du chlore sur les carbures de cette série présente deux cas distincts :

1°. Le formène et les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ échangent leur hydrogène équivalent par équivalent contre le chlore, sans s'y combiner d'abord :

Formène (3)..............	C^2H^4
Formène monochloré (4)...	C^2H^3Cl
Formène bichloré	$C^2H^2Cl^2$
Formène trichloré (5)......	C^2HCl^3
Formène perchloré (6).....	C^2Cl^4

(1) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 120; 1834.

(2) Hunt, dans *Jahresb. von Liebig* für 1849, p. 391.

(3) Sur le premier terme de cette substitution, *voir* Livre II, Chapitre I, Section II ; et sur les suivants : Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 377; 1839.

(4) Synonyme : éther méthylchlorhydrique.

(5) Synonyme : chloroforme :

(6) Synonyme : perchlorure de carbone.

Tous ces dérivés occupent à l'état de vapeur le même volume que le carbure fondamental.

2°. Les autres carbures s'unissent d'abord au chlore sans rien perdre, souvent en plusieurs proportions.

Ainsi la naphtaline (1) forme deux chlorures,

$$C^{20}H^8Cl^2,$$
$$C^{20}H^8Cl^4.$$

Le benzoène (2) paraît apte à former trois chlorures,

$$C^{14}H^8Cl^2,$$
$$C^{14}H^8Cl^4,$$
$$C^{14}H^8Cl^6.$$

La benzine forme un trichlorure,

$$C^{12}H^6Cl^6.$$

Etc., etc.

En décomposant par la potasse les chlorures formés, ils perdent la moitié de leur chlore sous une forme équivalente à l'acide chlorhydrique, et l'on obtient des composés nouveaux qui sont les dérivés directs par substitution des carbures eux-mêmes.

Si l'on réunit ces deux actions, on peut former plusieurs séries de dérivés chlorés très-remarquables, tous neutres, incapables de perdre immédiatement leur chlore par voie de double décomposition saline, bref, analogues aux éthers chlorhydriques.

La naphtaline, étudiée par Laurent (3) pendant plusieurs années avec un zèle infatigable, fournit un type accompli des dérivés auxquels peut donner naissance l'action du chlore sur un carbure d'hydrogène, et des liens que ces diverses substances présentent entre elles et vis-à-vis du carbure générateur. La grande stabilité de la naphtaline a permis de pousser ces expériences jusqu'à leurs termes les plus extrêmes.

---

(1) Laurent, *voir plus bas*.

(2) Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 178; 1841, a obtenu, sinon ces trois chlorures eux-mêmes, du moins leurs dérivés chlorés.

(3) Laurent, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 275; 1833. — *Revue scientifique*, t. XI, p. 361; t. XII, p. 193; t. XIII, p. 66 et 579; t. XIV, p. 74 et 133; 1842-1843.

A la naphtaline et à ses deux chlorures répondent les trois séries suivantes :

Naphtaline.	Chlorure de naphtaline.	Perchlorure de naphtaline.
$C^{20}H^{8}$	$C^{20}H^{8}Cl^{2}$	$C^{20}H^{8}Cl^{4}$
		$C^{20}H^{8}Cl^{3}Br$
$C^{20}H^{7}Cl$		$C^{20}H^{7}Cl^{5}$
$C^{20}H^{7}Br$	$C^{20}H^{7}BrCl^{2}$	
$C^{20}H^{6}Cl^{2}$		$C^{20}H^{6}Cl^{6}$
		$C^{20}H^{6}Cl^{2}Br^{4}$
$C^{20}H^{6}Br^{2}$		$C^{20}H^{6}Br^{2}Cl^{4}$
		$C^{20}H^{6}ClBr^{5}$
		$C^{20}H^{6}Br^{6}$
$C^{20}H^{5}Cl^{3}$		
		$C^{20}H^{5}Br^{2}Cl^{5}$
$C^{20}H^{5}Br^{3}$	$C^{20}H^{5}Br^{5}$	$C^{20}H^{5}Br^{7}$
$C^{20}H^{5}BrCl^{2}$		
$C^{20}H^{4}Cl^{4}$		
$C^{20}H^{4}BrCl^{3}$		
$C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}$		
$C^{20}H^{4}Br^{4}$		
$C^{20}H^{3}Br^{2}Cl^{3}$		
$C^{20}H^{2}Cl^{6}$		
$C^{20}Cl^{8}$	$C^{20}Cl^{10}$ (1)	
Etc., etc.		

Certains de ces composés peuvent se présenter sous plusieurs états isomériques: ainsi Laurent distingue sept isomères de la naphtaline bichlorée, $C^{20}H^{6}Cl^{2}$, et de la naphtaline trichlorée, $C^{20}H^{5}Cl^{3}$; quatre isomères de la naphtaline quadrichlorée, $C^{20}H^{4}Cl^{4}$, etc.

Non-seulement ces composés sont liés les uns aux autres et à la naphtaline par la similitude de leurs formules, mais ils le sont également par l'analogie de leurs transformations chimiques, de leurs propriétés physiques et de leurs formes cristallines. Ainsi la naphtaline, la naphtaline chlorée, la naphta-

---

(1) C'est le corps désigné sous le nom de chlorure de Julin. (*Voir* Livre I, p. 52.)

line bromée, la naphtaline bichlorée, la naphtaline bibromée, la naphtaline trichlorée, la naphtaline quadrichlorée, etc., s'unissent également à l'acide sulfurique en formant des acides complexes tout à fait semblables. Elles se combinent au chlore en formant des chlorures analogues et décomposables de la même manière, etc. Les naphtalines bichlorée, trichlorée, bromobichlorée, quadrichlorée, séchlorée, présentent les mêmes formes cristallines, et jouissent de propriétés physiques extrêmement analogues. Laurent a signalé une multitude de rapprochements semblables, qui concourent à préciser les liens qui existent entre l'état moléculaire des composés primitifs et l'état moléculaire de ces mêmes composés modifiés par substitution.

Le retour des dérivés chlorés aux carbures d'hydrogène primitifs peut s'effectuer, dans un grand nombre de cas, par les méthodes de substitution inverse, et cela avec d'autant plus de succès, que les composés chlorés sont plus stables.

Ainsi, le formène perchloré, C^2Cl^4, régénère aisément le formène, C^2H^4, sous l'influence de l'hydrogène libre ou naissant.

Les formènes trichloré, C^2HCl^3, tribromé, C^2HBr^3, triiodé, C^2HI^3, reproduisent également le formène, C^2H^4.

La naphtaline perchlorée, $C^{20}Cl^8$, et le chlorure de Julin, $C^{20}Cl^{10}$, chauffés au rouge vif dans un courant d'hydrogène, régénèrent la naphtaline (1) :

$$C^{20}Cl^8 + 16H = C^{20}H^8 + 8HCl.$$

6. *Dérivés nitrés.* — La plupart des carbures d'hydrogène peuvent s'unir avec l'acide nitrique en éliminant les éléments de l'eau, d'où résultent des composés particuliers :

$$C^{2n}H^{2p} + mAzO^5, HO - 2mHO$$

ou, par abréviation,

$$C^{2n}H^{2p-m}(AzO^4)^m.$$

Ces corps sont formés en vertu d'une équation analogue à celle qui règle la production des éthers nitriques et nitreux ; mais ils s'en distinguent parce qu'ils ne sont point décompo-

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 51 et 57 ; 1857.

sables par la potasse, avec régénération directe de l'acide nitrique ou nitreux et du carbure d'hydrogène.

Les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène homologues du gaz des marais n'ont point été préparés directement jusqu'à ce jour. Cependant on a formé par voie indirecte

Le formène trinitré (1)........	$C^2H\,(AzO^4)^3$
Le formène binitrobichloré (2)..	$C^2Cl^2\,(AzO^4)^2$
Le formène nitrotrichloré (3)...	$C^2Cl^3\,(AzO^4)$
Etc., etc.	

Au contraire, on peut obtenir aisément par voie directe les dérivés nitrés de la benzine (4) et des carbures analogues, tels que

La benzine nitrée..............	$C^{12}H^5\,(AzO^4)$
La benzine binitrée...........	$C^{12}H^4\,(AzO^4)^2$

La naphtaline produit ainsi des naphtalines mononitrée, binitrée, trinitrée, bromobinitrée (5), et les deux premières peuvent s'unir avec l'acide sulfurique, à la manière du carbure primitif, en formant des composés semblables.

Dans aucun cas connu, la proportion d'acide nitrique ainsi combinée ne dépasse 3 équivalents.

Traités par l'hydrogène naissant, les composés nitrés échangent leur oxygène contre un nombre moitié moindre d'équivalents d'hydrogène, et se changent en alcalis (6). Ainsi la benzine nitrée .... $C^{12}H^5AzO^4$
devient de l'aniline............................ $C^{12}H^7Az$
La potasse alcoolique exerce également une action réductrice, mais moins régulière et moins bien connue (7).

---

(1) Synonyme : nitroforme. CHICHKOFF, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 144 ; 1857.

(2) MARIGNAC, *Revue scientifique*, t. V, p. 375 ; 1841.

(3) Synonyme : chloropicrine.

(4) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 85 ; 1834.

(5) LAURENT, *loco citato*.

(6) *Voir* p. 245.

(7) ZININ (*Journ. für Praktische Chemie*, t. XXXVI, p. 93 ; 1845) obtient ainsi avec
la benzine nitrée.. $C^{12}H^5AzO^4$
l'azoxybenzide .... $C^{12}H^5AzO$
et la benzidine .... $C^{12}H^6Az$
Déjà Mitscherlich avait préparé ainsi l'azobenzide........... $C^{12}H^5Az$

On ne connaît point de méthodes générales pour revenir d'un composé nitré au carbure primitif. Un tel retour s'opère à la vérité lorsqu'on distille les naphtalines nitrées en présence des alcalis, mais ce phénomène paraît exceptionnel et dû à la grande stabilité de la naphtaline.

7. *Dérivés sulfuriques.* — Les carbures de cette série forment avec l'acide sulfurique trois catégories de composés :

1°. Les uns, neutres (1), représentés par l'union de 2 équivalents de carbure et de 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté, avec séparation de 4 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Benzinosulfuride (2).}}{C^{24}H^{20}S^2O^4} = 2\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2O^6, H^2O^2} - 2H^2O^2.$$

2°. Les autres, acides et monobasiques, représentés par l'union de 1 équivalent du carbure et de 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté, avec élimination de 2 équivalents d'eau (3):

$$\underset{\text{Acide benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + S^2O^6, H^2O^2 - H^2O^2.$$

3°. Les derniers, acides et bibasiques, représentés par l'union de 1 équivalent du carbure et de 4 équivalents d'acide sulfurique, avec séparation de 4 équivalents d'eau (4) :

$$\underset{\text{Acide benzinodisulfurique.}}{C^{12}H^6S^4O^{12}} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + 2(S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Ces composés se forment directement en faisant agir l'acide sulfurique anhydre sur la benzine, sur la naphtaline et sur les carbures analogues. Le formène et les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ ne donnent point naissance directement à de tels composés, mais on les obtient dans des conditions qui peuvent être interprétées comme celles de l'état naissant.

Ainsi l'acide forménodisulfurique (5)......... $C^2H^4S^4O^{12}$

(1) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 88; 1834.

(2) Synonyme : sulfobenzide. Ce mot implique une confusion entre les composés sulfurés et les composés sulfuriques.

(3) L'acide naphtalosulfurique obtenu par Faraday en est le premier exemple. *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 164; 1827.

(4) L'acide naphtalodisulfurique préparé par Berzelius est le premier exemple de ces composés. *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 290; 1838. Seulement, la formule proposée d'abord par ce savant était inexacte.

(5) HOFMANN et BUCKTON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 129; 1856.

se prépare au moyen de l'acide acétique ou de ses composés (acide acétosulfurique, acétamide, acétonitrile, etc.), par suite du dédoublement de l'acide acétique en formène et acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + C^2O^4,$$

$$\underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide sulfurique anhydre.}}{2(S^2O^6)} = \underset{\text{Acide forménodisulfurique.}}{C^2H^4S^4O^{12}} + C^2O^4.$$

et cette méthode est générale.

L'acide forménosulfurique (1)................ $C^2H^4S^2O^6$
se forme au moyen du sulfure de carbone, C^2S^4, par l'action successive du chlore humide, puis des agents de substitution inverse (2), d'où résulte en définitive le composé $C^2H^4S^2O^6$.

Un acide probablement identique au précédent, et qui présente la même composition, s'obtient en oxydant par l'acide nitrique les éthers sulfurés de l'alcool méthylique. Cette nouvelle méthode est générale, car elle fournit également
l'acide acétènosulfurique (3).................. $C^4H^6S^2O^6$
et l'acide valérènosulfurique (4).............. $C^{10}H^{12}S^2O^6$

---

(1) C'est cet acide que l'on a désigné à tort sous le nom d'acide méthylsulfureux. Ce nom est impropre, car le composé qu'il désigne ne régénère ni alcool méthylique ni acide sulfureux sous l'influence des alcalis hydratés.

(2) Le chlore humide et le sulfure de carbone forment d'abord le composé $C^2Cl^4S^2O^4$ (chlorure forménosulfurique trichloré), lequel, sous l'influence des alcalis, fixe de l'eau et élimine de l'acide chlorhydrique, à la manière des chlorures acides :

$$\underset{\text{Chlorure acide.}}{C^2Cl^4S^2O^4} + H^2O^2 - HCl = \underset{\text{Acide forménosulfurique trichloré.}}{C^2HCl^3S^2O^6}.$$

Par une suite d'actions réductrices, on forme successivement
l'acide forménosulfurique bichloré.......................... $C^2H^2Cl^2S^2O^6$
l'acide forménosulfurique monochloré....................... $C^2H^3ClS^2O^6$
et l'acide forménosulfurique véritable........................ $C^2H^4S^2O^6$

En définitive, tous ces corps sont formés par synthèse totale. (Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 148; 1845.)

(3) Synonymes : acide sulféthylsulfurique, acide éthylsulfureux. Ce dernier nom est impropre, car cet acide ne paraît pas apte à régénérer l'alcool et l'acide sulfureux. Il prend naissance dans l'oxydation des composés sulfurés comme le précédent; il est très-stable et fournit un chlorure acide volatil, tous caractères qui l'éloignent des acides éthérés véritables.

(4) Synonyme : acide amylsulfureux. Même remarque que ci-dessus.

Tous ces composés sulfuriques sont formés suivant les mêmes équations que les éthers sulfuriques neutres ou acides; mais ils s'en écartent complétement par leurs propriétés.

Ainsi, par exemple, tandis que les éthylsulfates sont susceptibles de se dédoubler sous l'influence de l'eau ou des alcalis et des sels, avec régénération simultanée d'un sulfate et d'un alcool ou d'un éther, les dérivés sulfuriques du formène, de la benzine, etc., sont incapables de se dédoubler dans les mêmes conditions, et de régénérer un sulfate et un carbure d'hydrogène, libre ou combiné aux éléments de l'eau.

Bref, les composés sulfuriques du formène et de la benzine sont analogues aux acides éthylènosulfuriques, et non aux combinaisons éthérées.

Tous ces acides sont remarquables par leur grande stabilité et par l'union intime de leurs éléments. Au lieu de se dédoubler, dans la plupart des réactions, à la manière des composés éthérés, en formant deux composés distincts, correspondants à leurs générateurs, ils entrent en réaction d'une seule pièce, à la manière des acides simples. Ils forment ainsi des acides anhydres, des chlorures acides, des éthers, des amides ordinaires, des amides doubles, triples, etc. Ces séries de composés n'offrant guère d'autre intérêt que celui tiré de l'application de théories d'ailleurs connues à de nouveaux exemples, on ne s'y arrêtera pas davantage.

On ne connaît point de méthodes générales pour revenir des dérivés sulfuriques aux carbures générateurs. Seuls, les dérivés naphtaliques reproduisent leur carbure, mais ceci paraît dû à la grande stabilité de la naphtaline.

Jusqu'ici l'on n'a point combiné aux carbures de cette série d'autres acides que les acides sulfurique et nitrique. Si l'on réussissait à opérer de semblables combinaisons avec les acides organiques, et à leur communiquer la grande stabilité des combinaisons sulfuriques, on réaliserait sans doute un grand nombre de synthèses importantes.

C'est ainsi que l'acide benzoïque pourrait résulter de l'union de l'acide carbonique et de la benzine :

$$C^{14}H^{6}O^{4} = C^{12}H^{6} + C^{2}O^{4};$$

et l'acide acétique, de l'union de l'acide carbonique et du formène :

$$C^6H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4,$$

etc., au même titre que l'acide benzinosulfurique, $C^{12}H^6S^2O^6$ et l'acide forménosulfurique .... $C^2H^4S^2O^6$ résultent de l'union de l'acide sulfurique avec les mêmes carbures d'hydrogène (1).

Les expériences analytiques s'accordent avec cette manière de voir, et l'on verra plus loin quelques expériences synthétiques qui semblent également l'appuyer.

L'acide malonique, $C^6H^4O^8$, résoluble aisément en acides acétique et carbonique, l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, résoluble en benzine et acide carbonique, pourraient de même être regardés comme des composés analogues à l'acide benzinodisulfurique.

Enfin les acétones fournissent peut-être un autre exemple de ce genre de composés. Leurs propriétés autorisent jusqu'à un certain point à les envisager comme des combinaisons d'acides organiques et de carbures d'hydrogène, analogues au benzinosulfuride.

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Formène.}}{C^2O^4} - H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Benzone (2).}}{C^{26}H^{10}O^2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} - H^2O^2.$$

Si l'on remarque que l'acide acétique peut déjà être regardé comme formé par l'union du formène et de l'acide carbonique, on est amené en définitive à regarder l'acétone comme également formé par l'union de l'acide carbonique et du formène.

Tous ces composés peuvent être représentés par des équations semblables à celles qui expriment la formation des éthers, mais ils s'en distinguent parce qu'ils sont privés de la propriété de se scinder régulièrement sous des influences hydratantes, en reproduisant les générateurs indiqués par ces équations.

---

(1) Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 320; 1834; t. LVII, p. 92.

(2) La benzone se scinde sous l'influence de la chaux sodée en benzine et benzoate, mais seulement à 260 degrés, d'après Chancel, 1849, cité par Gerhardt dans son *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 205.

Voici un tableau qui résume l'ensemble des rapprochements précédents :

Benzinosulfuride (neutre) :

$$C^{24}H^{10}S^2O^4 = 2C^{12}H^6 + (S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Acide benzinosulfurique (monobasique) :

$$C^{12}H^6S^2O^6 = C^{12}H^6 + (S^2O^6, H^2O^2) - H^2O^2.$$

Acide benzinodisulfurique (bibasique) :

$$C^{12}H^6S^4O^{12} = C^{12}H^6 + 2(S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Forménocarbonide, ou acétone, neutre :

$$C^6H^6O^2 = 2C^2H^4 + (C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Acide forménocarbonique, ou acétique, monobasique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + (C^2O^4, H^2O^2) - H^2O^2.$$

Acide forménodicarbonique, ou malonique, bibasique :

$$C^6H^4O^8 = C^2H^4 + 2(C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Benzinocarbonide, ou benzone, neutre :

$$C^{26}H^{10}O^2 = 2C^{12}H^6 + (C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

Acide benzinocarbonique, ou benzoïque, monobasique :

$$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + (C^2O^4, H^2O^2) - H^2O^2.$$

Acide benzinodicarbonique, ou phtalique, bibasique :

$$C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6 + 2(C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2.$$

La symétrie de ces relations conduit à des synthèses extrêmement importantes, par exemple, à fixer directement l'acide carbonique sur le sodium éthyle ou acétène sodé ; d'où résulte l'acide propionique (1) :

$$\underset{\text{Sodium éthyle.}}{C^4H^5Na} + C^2O^4 = \underset{\text{Propionate.}}{C^6H^5NaO^4},$$

réaction équivalente à la suivante :

$$\underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6} + C^2O^4 = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4}.$$

(1) WANKLYN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 125 ; 1858.

C'est une synthèse qui permet de renverser les effets de la décomposition en vertu de laquelle le formène et la benzine se produisent aux dépens des acides acétique et benzoïque.

Cette méthode, ou toute autre analogue, permettra sans doute de former l'acétone, et généralement de reproduire un principe oxygéné, avec l'acide carbonique et le carbure d'hydrogène qui résultent du dédoublement de ce principe oxygéné.

§ 4.

Éthyle et carbures analogues.

Alcools..............	$C^{2n}H^{2n+2}O^2$.
Carbures.............	$C^{2n}H^{2n+1}$.

1. Les formules de ces carbures représentent, à l'état gazeux, la moitié du volume occupé par l'alcool générateur, c'est-à-dire le même volume que l'éther simple dont on peut les dériver :

Alcool.......	$C^4H^6O^2 = 4$ volumes.
Éther.......	$C^4H^5O = 2$ volumes.
Éthyle......	$C^4H^5 = 2$ volumes.

$C^{2n}H^{2n+1}$.

Méthyle..................	C^2H^3
Éthyle....................	C^4H^5
Propyle....................	C^6H^7
Butyle.....................	C^8H^9
Amyle....................	$C^{10}H^{11}$
Capryle..................	$C^{16}H^{17}$
Etc., etc.	

$C^{2n}H^{2n-1}$.

Allyle......	C^6H^5.

On n'a point encore préparé les carbures correspondants aux autres alcools.

Outre les précédents, on connaît des carbures mixtes qui résultent de leur union deux à deux.

Aucun des carbures de cette série n'existe dans la nature ;

aucun n'a été produit avec des générateurs autres que les alcools et les acides correspondants (1).

2. L'éthyle et les carbures analogues se forment en traitant les éthers iodhydriques par le zinc ou par le sodium (2); l'iode s'élimine sous forme d'iodure :

$$\underset{\text{Éther iodhydrique.}}{C^4H^5I} + Zn = \underset{\text{Éthyle.}}{C^4H^5} + ZnI,$$

$$\underset{\text{Éther allyliodhydrique.}}{C^6H^5I} + Na = \underset{\text{Allyle.}}{C^6H^5} + NaI.$$

On les produit également en décomposant par la pile les sels de potasse des acides analogues à l'acide acétique et dont la formule renferme 2 équivalents de carbone de plus que le carbure qui en résulte (3) :

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3KO^4} + HO = \underset{\text{Méthyle.}}{C^2H^3} + 2CO^2 + KO + H.$$

3. On ne sait pas encore revenir de l'un des carbures précédents à l'alcool générateur. Cependant les formules des carbures et des alcools sont trop voisines et leur filiation est trop directe pour que l'on puisse douter du succès futur de cette métamorphose. On la rendra encore plus vraisemblable en montrant tout à l'heure que l'éthyle $C^4H^5 = \frac{1}{2}C^8H^{10}$ peut être regardé comme une combinaison d'acétène, C^4H^6, et d'éthylène, C^4H^4. En effet, on a vu plus haut que le retour du premier gaz à l'alcool est probable, et que le retour du second gaz à l'alcool est un fait accompli.

Il suffirait sans doute de détruire l'éthyle par la chaleur rouge pour reproduire l'éthylène, et par suite l'alcool.

Dans tous les cas l'éthyle, C^4H^5, le méthyle, C^2H^3, l'allyle, C^6H^5, etc., ne reproduisent point les éthers dont ils dérivent, en s'unissant directement aux éléments, tels que l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode.

Quelques chimistes ont regardé ces carbures comme rem-

---

(1) On a signalé ces carbures dans l'huile de boghead ; mais il est plus vraisemblable que ce sont en réalité des carbures de la série du formène, métamères avec ceux de la série du méthyle.

(2) Frankland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 171 ; 1849.

(3) Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 279 ; 1849.

plissant la fonction de corps simples, de *radicaux* vis-à-vis des alcools et des éthers correspondants :

C^4H^5	C^4H^5O	C^4H^5I
Éthyle.	Oxyde d'éthyle (Éther).	Iodure d'éthyle (Éther iodhydrique).

Cette opinion repose sur un rapprochement de formules entre les éthers et les oxydes ou les sels ; mais elle ne s'accorde point avec les propriétés chimiques de l'éthyle ou des carbures d'hydrogène analogues, car ces carbures ne reproduisent point par synthèse les éthers dont ils dérivent par voie d'analyse. Dès lors on ne saurait prendre l'opinion précédente pour fondement de la théorie des éthers, à moins de substituer de pures relations de symboles à l'étude des réalités expérimentales, et de masquer les liens effectifs qui existent entre les éthers et le gaz oléfiant.

4. *Dérivés.* — L'étude des dérivés oxygénés, chlorurés, nitrés, sulfuriques, etc., de ces divers carbures est à peine entrevue : tout au plus a-t-on observé quelques faits relatifs à l'action des corps halogènes. On sait par exemple que le chlore paraît se substituer à l'hydrogène dans le méthyle, dans l'éthyle, etc., par équivalents successifs et conformément aux principes posés à l'occasion des carbures des autres séries.

L'action des éléments halogènes sur l'allyle est mieux connue. En effet, ce carbure s'unit directement au brome et à l'iode en formant un bromure $C^6H^5Br^2$ et un iodure $C^6H^5I^2$, tous deux cristallisés.

Le bromure, traité par le sodium, régénère l'allyle.

Mais ni l'allyle, ni son bromure, ni son iodure, ne sont aptes à régénérer l'éther allyliodhydrique C^6H^5I, ou tout autre éther allylique (1).

Ainsi le carbure mis à nu par le sodium, dans sa réaction sur l'éther allyliodhydrique, ne présente pas vis-à-vis de cet éther les mêmes relations que présente un radical réel vis-à-vis de son iodure ; car la synthèse ne vient pas confirmer ici les résultats de l'analyse.

---

(1) *Voir* sur l'allyle, Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 294 ; 1856.

§ 5.

Carbures mixtes.

1. L'éthyle, C^4H^5, contient, sous le même volume gazeux, deux fois autant de carbone que l'éthylène, C^4H^4, ou l'acétène, C^4H^6 : ce qui permet de représenter le premier carbure par une formule, C^8H^{10}, renfermant une proportion de carbone double de celle des deux derniers.

Cette nouvelle formule répond évidemment à la formule doublée de l'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2$. Dès lors on conçoit que les mêmes considérations, qui ont conduit à préparer des éthers mixtes, mènent aussi à former des carbures mixtes (1), dérivés de deux alcools différents.

A l'éther méthyléthylique, par exemple...................... $C^6H^8O^2 = C^2H^3O, C^4H^5O$
répondra le méthyléthyle........ $C^6H^8 = C^2H^3, C^4H^5$

2. Ces carbures mixtes peuvent être obtenus facilement sous l'influence de l'état naissant : il suffit de provoquer la formation simultanée des deux carbures simples dans une même réaction, telle que celle du sodium sur deux éthers iodhydriques à la fois, ou celle de la pile sur les sels mélangés des acides qui produisent chacun de ces carbures.

Les dérivés oxygénés, chlorurés, sulfuriques, etc., des carbures mixtes, sont à peu près inconnus.

3. On peut envisager, soit les carbures simples analogues à l'éthyle, soit les carbures mixtes, sous un autre point de vue, plus simple peut-être que le précédent.

En effet, on peut regarder l'éthyle, en doublant sa formule, comme une combinaison de l'alcool avec l'acétène, produite avec élimination d'eau, c'est-à-dire comme un véritable éther, formé suivant la loi commune :

$$\underset{\text{Ethyle.}}{C^8H^{10}} = \underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2,$$

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 275; 1855.

ou, si l'on veut, plus simplement, comme une combinaison d'acétène et d'éthylène, un *éthylacétène* :

$$\underset{\text{Ethylacétène.}}{C^8H^{10}} = \underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}.$$

L'allyle, en doublant sa formule, deviendra un composé de propylène et d'alcool allylique, un allylpropylène :

$$\underset{\text{Allylpropylène.}}{C^{12}H^{10}} = \underset{\text{Propylène.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^6H^6O^2} - H^2O^2.$$

Ce nouveau point de vue s'accorde avec ce fait que l'éthyle, dans les conditions où on le forme au moyen de l'éther iodhydrique et du zinc, est accompagné par l'éthylène, C^4H^4, et par l'acétène, C^4H^6, c'est-à-dire par les produits les plus probables de sa décomposition.

De même le sodium-éthyle, agissant sur l'éther iodhydrique, au lieu de produire de l'éthyle, donne naissance à de l'éthylène et à de l'acétène (1):

$$C^4H^5Na + C^4H^5I = C^4H^4 + C^4H^6 + NaI.$$

4. Les carbures mixtes sont également prévus dans cette manière de voir; tels sont, par exemple :

L'éthylformène (2) ..... $C^6H^8 = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}$

L'éthylpropionène (3)... $C^{10}H^{12} = \underset{\text{Propionène.}}{C^6H^8} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}$

L'éthylbutyrène (4)..... $C^{12}H^{14} = \underset{\text{Butyrène.}}{C^8H^{10}} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^4H^4}$

Etc., etc.

Peut-être doit-on regarder comme un carbure mixte analogue aux précédents le styrolène, $C^{16}H^8$, dérivé de l'acide cinnamique, $C^{18}H^8O^4$; car cet acide résulte de l'union de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et de l'aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^6O^2$. Dans cette hypothèse, le carbure générateur uni à cet aldéhyde pour former le styrolène serait nécessairement le formène :

$$\underset{\text{Styrolène.}}{C^{16}H^8} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} - H^2O^2.$$

(1) FRANKLAND, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 109; 1859.
(2) Synonyme : éthylméthyle.
(3) Synonyme : éthylpropyle.
(4) Synonyme : éthylbutyle.

Il est facile de généraliser cette dernière conjecture et de l'étendre à la prévision d'une série de carbures dérivés de tous les aldéhydes.

Parmi les cas de métamérie offerts par ces séries de carbures mixtes (1), on remarque le suivant, dont l'existence, si elle était démontrée, établirait la vérité exclusive du second point de vue, c'est-à-dire de celui qui consiste à envisager les carbures mixtes comme des éthers de carbures simples analogues au formène. En effet, on est conduit par là à admettre l'existence distincte des deux carbures métamères suivant :

L'éthylbutyrène......... C^8H^{10}, C^4H^4
Et le butylacétène....... C^4H^6, C^8H^8

Au contraire, le premier point de vue, fondé sur la théorie de l'éthyle, regarde ces deux carbures mixtes comme identiques et les désigne sous le nom commun d'éthylbutyle : C^4H^5, C^8H^9.

On voit ici comment, en poussant les diverses interprétations relatives à un même ordre de faits jusqu'à leurs dernières conséquences, on peut parvenir à les ramener à une discussion purement expérimentale.

La théorie des éthers mixtes ne donne lieu à aucune discussion semblable, parce que les deux corps générateurs, c'est-à-dire les alcools, y remplissent la même fonction chimique.

Du reste, les expériences signalées ci-dessus sont loin d'être faciles à réaliser; car, s'il est probablement aisé de préparer les deux carbures précédents, dont l'existence distincte serait décisive contre le point de vue qui les a envisagés comme des radicaux mixtes, cependant la démonstration rigoureuse de la diversité de constitution de ces carbures sera fort épineuse. Pour l'établir, il faudra recourir à des considérations analogues à celles par lesquelles on distingue l'éther méthylacétique de l'éther éthylformique. Or, dans le cas des carbures mixtes, les procédés de dédoublement applicables aux éthers se trouvent en défaut.

En effet, étant donné un carbure mixte, on ne sait pas le décomposer de façon à revenir aux deux carbures ou aux deux alcools générateurs, car on ne connaît jusqu'ici aucune affinité

(1) *Voir* Livre IV.

simple capable d'agir sur l'un de ces générateurs à l'exclusion de l'autre.

Si ces procédés étaient connus, leur application aux carbures d'hydrogène formés par d'autres voies, et notamment aux carbures pyrogénés, fournirait sans doute plus d'un résultat remarquable.

SECTION V.

ALCALIS.

---

§ 1.

Les alcalis dérivés des alcools proprement dits se rattachent à quatre groupes fondamentaux (1), formés par l'union de 1 équivalent d'ammoniaque avec 1, 2, 3, 4 équivalents d'alcool; ce sont les éthers de l'ammoniaque.

Ethylammine :

$$C^4H^7Az = AzH^3 + C^4H^6O^2 - H^2O^2;$$

Diéthylammine :

$$C^8H^{11}Az = AzH^3 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2;$$

Triéthylammine :

$$C^{12}H^{15}Az = AzH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2;$$

Oxyde de tétréthylammonium :

$$C^{16}H^{20}AzO = AzH^3, HO + 4C^4H^6O^2 - 4H^2O^2.$$

A ces alcalis se rattachent ceux qui dérivent directement des carbures d'hydrogène, lesquels jouissent des mêmes propriétés générales.

Quant aux alcalis qui résultent de l'union de l'ammoniaque avec les aldéhydes et les acides, tels que les urées et divers amides, ils seront signalés dans d'autres Sections.

---

(1) *Voir* toute cette théorie développée par son inventeur dans *On ammonia and its derivatives*, by A.-W. HOFMANN; London, 1859. (Extrait du *Quarterly Journal of the Chemical Society*.)

A côté des quatre groupes fondamentaux viennent se ranger des alcalis phosphorés, arséniés, antimoniés, dans lesquels le rôle de l'ammoniaque ou azoture d'hydrogène....... AzH^3
est rempli par le phosphure d'hydrogène............ PH^3
par l'arséniure d'hydrogène........................ AsH^3
par l'antimoniure d'hydrogène...................... SbH^3

§ 2.

Alcalis primaires ou amidés.

Alcools..... $C^{2n}H^{2p+2}O^2$, ou Carbures..... $C^{2n}H^{2p+2}$
Alcalis............... $C^{2n}H^{2p+3}Az$

1. Cette série comprend les alcalis suivants, lesquels occupent à l'état gazeux le même volume que l'ammoniaque génératrice.

$C^{2n}H^{2n+3}Az$.

Méthylammine............	C^2H^5Az
Éthylammine..	C^4H^7Az
Propylammine............	C^6H^9Az
Butylammine.............	$C^8H^{11}Az$
Amylammine.............	$C^{10}H^{13}Az$
Caprylammine............	$C^{16}H^{19}Az$

$C^{2n}H^{2n+1}Az$.

Acétylammine.............	C^4H^5Az
Allylammine...............	C^6H^7Az

$C^{2n}H^{2n-5}Az$.

Phénolammine (1)..........	$C^{12}H^7Az$
Benzylammine (2)..........	$C^{14}H^9Az$
Xylidammine..............	$C^{16}H^{11}Az$
Cumolammine (3)....... ..	$C^{18}H^{13}Az$

(1) Synonyme : aniline. On a placé ici cet alcali, bien qu'il ne réponde pas à un alcool véritable, mais à un phénol, c'est-à-dire à un composé doué d'une fonction particulière. (*Voir* Livre II, Chapitre IV.)

(2) Synonyme : toluidine.

(3) Synonyme : cumidine.

$C^{2n}H^{2n-7}Az.$

Phtalidammine (1).......... $C^{16}H^{9}Az$

$C^{2n}H^{2n-11}Az.$

Naphtalammine............ $C^{20}H^{9}Az.$

2. Ces alcalis se forment par trois méthodes distinctes, toutes trois très-générales :

1°. En faisant agir l'ammoniaque libre ou naissante sur les alcools naissants, méthode qui s'applique suivant trois procédés principaux :

(*a*) On peut décomposer par l'ammoniaque les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique (2), nitrique, l'acide éthylsulfurique, etc., et former de l'éthylammine :

$$\underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^{4}H^{5}Br} + AzH^{3} = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylammine.}}{C^{4}H^{7}Az, HBr.}$$

(*b*) Le même alcali s'obtient en décomposant l'éther cyanique par la potasse :

$$C^{6}H^{5}AzO^{2} + 2(KO, HO) = C^{4}H^{7}Az + 2(KO, CO^{2}).$$

C'est par ce procédé que les alcalis primaires ont été préparés pour la première fois avec les alcools (3).

(*c*) Enfin, on peut les former par un troisième procédé, moins important que les précédents au point de vue des applications, mais qui n'est pas sans intérêt, à savoir par la réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'alcool (4) :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + AzH^{3}, HCl = C^{4}H^{7}Az, HCl + H^{2}O^{2}.$$

(1) Synonyme : phtalidine. DUSART, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLV, p. 332 ; 1855. Il est probable que ce corps appartient à la série des alcalis primaires ; mais ce point n'est pas encore démontré. Ce corps n'a été formé jusqu'ici qu'avec un dérivé de la naphtaline.

(2) HOFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 87 ; 1850, a découvert ce procédé général en employant les éthers à hydracides. La réaction de l'acide éthylsulfurique, éther acide, a été observée par BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIX, p. 403 ; 1853 ; celle de l'éther nitrique, éther neutre à oxacide, par JUNCADELLA, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 ; 1859.

(3) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 450 ; 1850. La découverte remonte à l'année 1848.

(4) BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXVIII, p. 63 ; 1853.

Il est facile de voir que ces trois procédés conduisent également à envisager l'éthylammine comme un éther ammoniacal de l'alcool :

$$C^4H^7Az = C^4H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

La chose est évidente pour le premier et le dernier; quant au second, il suffit de remarquer que l'éther cyanique, $C^6H^5AzO^2$, est formé par l'union de l'alcool, $C^4H^6O^2$, avec l'acide cyanique, C^2AzHO^2 :

$$C^2AzHO^2 + C^4H^6O^2 - 2HO = C^6H^5AzO^2.$$

Or l'acide cyanique est équivalent au bicarbonate d'ammoniaque privé des éléments de l'eau :

$$C^2AzHO^2 = C^2O^4,\ 2HO,\ AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Si donc on distille l'éther cyanique avec de la potasse, il se forme d'un côté du carbonate de potasse, et de l'autre il tend à se produire simultanément de l'alcool et de l'ammoniaque; ces deux corps s'unissent à l'état naissant, d'autant plus sûrement qu'ils ne rencontrent point les éléments de l'eau nécessaires à leur manifestation comme composés libres et distincts; d'où résulte l'éthylammine.

2°. Une seconde méthode générale, la première en date dans la formation artificielle des alcalis organiques, repose sur la décomposition des dérivés nitrés des carbures d'hydrogène par l'hydrogène naissant (1) :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6.} \qquad \underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4.}$$

$$\underset{\text{Benzine nitrée.}}{C^{12}H^5AzO^4 + 6H} = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + 4HO.$$

3°. La troisième méthode s'exécute en décomposant par l'ammoniaque les dérivés chlorés des carbures d'hydrogène. Ainsi, avec le chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, on obtient l'acétylammine, C^4H^5Az. Cette réaction rentre, comme principe général, dans la décomposition des éthers chlorhydriques par l'ammoniaque. Par exemple, on peut y ramener les réactions en vertu desquelles le formène, C^2H^4, fournit l'éther C^2H^3Cl, et celui-ci l'alcali C^2H^5Az.

---

(1) Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIV, p. 283; 1842.

4°. Les mêmes alcalis se produisent très-fréquemment lorsque l'on décompose par la chaleur une substance organique azotée, surtout en présence des bases minérales. C'est ainsi qu'on les rencontre dans le goudron de houille, dans l'huile animale de Dippel, formée par la distillation des matières animales, etc. Mais dans ces divers cas, il n'existe point de relation simple et déterminée entre les alcalis et les substances qui leur donnent naissance.

Aucun des alcalis primaires n'a été rencontré dans la nature; mais ils paraissent liés d'une manière directe à la constitution des alcalis végétaux, car ils se produisent aux dépens de plusieurs de ces alcalis, soit lorsqu'on les distille avec de la potasse, soit lorsqu'on les décompose par l'acide nitrique.

3. On peut souvent revenir d'un alcali à l'alcool ou au carbure générateur à l'aide de méthodes indirectes. Si l'on ne réussit guère à opérer ce retour en fixant sur un alcali les éléments de l'eau, de façon à reproduire à la fois l'ammoniaque et l'alcool primitifs, cependant on peut y parvenir en détruisant l'ammoniaque dans le composé azoté à l'aide d'une réaction empruntée à la chimie minérale.

L'ammoniaque traitée par l'acide nitreux se brûle aux dépens de l'oxygène de cet acide; d'où résultent de l'eau et de l'azote libre qui se dégage :

$$AzH^3 + AzO^3 = 3HO + 2Az.$$

De même, l'éthylammine, traitée par l'acide nitreux, perd son azote et forme de l'alcool (1) :

$$C^4H^7Az + AzO^3 = C^4H^6O^2 + HO + Az^2.$$

Cette réaction équivaut donc, comme résultat final, au remplacement des éléments de l'ammoniaque par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Ethylammine.}}{C^4H^7Az} - AzH^3 + H^2O^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

La régénération de l'alcool ne s'obtient cependant pas du premier coup; en général, on obtient ainsi, non l'alcool lui-même, mais son éther nitreux, produit sous l'influence d'un

(1) Hofmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 356; 1850.

excès du réactif. Toutefois si les éthers nitreux des alcools proprement dits sont formés tout d'abord, ils se décomposent à leur tour avec facilité sous l'influence des bases et fixent les éléments de l'eau en reproduisant l'alcool :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Ethylammine.}}{C^4H^7Az} + 2\,AzO^3 = \underset{\text{Ether nitreux.}}{C^4H^5O,\ AzO^3} + 2\,HO + 2\,Az, \\ \underset{\text{Ether nitreux.}}{C^4H^5O,\ AzO^3} + 2\,HO = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + AzO^3,\ HO. \end{array}\right.$$

Ainsi le résultat final ne se trouve atteint qu'après avoir surmonté une complication secondaire.

Cette complication n'est pas la seule que l'on doive redouter : car l'acide nitreux, en même temps qu'il déplace l'azote de l'alcali, peut former des corps nitrés non décomposables par les bases; c'est ce qui arrive par exemple avec la phénolammine; il peut en outre exercer une action oxydante sur le composé organique. Enfin, dans certains cas, avec la naphtalammine notamment, il entre en combinaison sans déplacer l'azote, et produit un dérivé nitreux, la nitrosonaphtalammine (1) :

$$C^{20}H^9Az + AzO^3 = C^{20}H^8Az^2O^2 + HO.$$

En raison de ces difficultés, la reproduction du principe oxygéné générateur d'un alcali ne peut encore être réalisée expérimentalement que dans un nombre de cas assez limité.

Quant à la régénération du carbure qui a fourni l'alcali par l'intermédiaire d'un dérivé chloré ou nitré dudit carbure, cette régénération ne s'opère point directement, si ce n'est avec la naphtaline. L'extrême stabilité de ce carbure en détermine exceptionnellement la formation, toutes les fois que l'on détruit ses dérivés sous l'influence d'une haute température. Mais on peut en général reproduire le carbure primitif par voie indirecte, pourvu que l'on réussisse à former d'abord l'alcool correspondant à l'alcali. Dans ce cas, il ne reste plus qu'à mettre en pratique les diverses méthodes développées précédemment pour enlever à un alcool 2 équivalents d'oxygène :

---

(1) Church et Perkin, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. IX, p. 1; 1856.

Ainsi la méthylammine.................... C^2H^5Az
régénère l'éther méthylnitreux.............. C^2H^3O, AzO^3
cet éther, l'alcool méthylique............... $C^2H^4O^2$
et cet alcool, le formène.................... C^2H^4.

Le cercle des réactions réciproques se trouve ici complétement réalisé.

4. *Dérivés salins et amidés.* — Avec les alcalis primaires on peut former des sels et des amides. Ce sont leurs dérivés les plus réguliers et les mieux connus; ils se produisent en général suivant les mêmes relations que les composés ammoniacaux :

{ Acétate d'ammoniaque................. $C^4H^4O^4, AzH^3$
{ Acétate de méthylammine............. $C^4H^4O^4, C^2H^5Az$

{ Amide acétique...... $C^4H^5AzO^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3 - H^2O^2$
{ Méthylamide acétique. $C^6H^7AzO^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^5Az - H^2O^2$

On n'obtient point de nitriles dérivés de ces alcalis.

5. *Dérivés chlorés* et analogues. — Dans un alcali, on peut remplacer un ou plusieurs équivalents d'hydrogène par le même nombre d'équivalents de chlore, de brome ou d'iode (1) :

Phénolammine	$C^{12}H^7Az$		
» chlorée...	$C^{12}H^6ClAz$	$C^{12}H^6BrAz$	$C^{12}H^6IAz$
» bichlorée.	$C^{12}H^5Cl^2Az$	$C^{12}H^5Br^2Az$	
» trichlorée.	$C^{12}H^4Cl^3Az$	$C^{12}H^4Br^3Az$	
		$C^{12}H^4Br^2ClAz$	

Les dérivés monochlorés et bichlorés conservent encore des propriétés alcalines semblables à celles de l'alcali primitif; mais ces propriétés disparaissent dans le dérivé trichloré.

Si l'on pousse l'action chlorurante jusqu'au bout, l'azote lui-même finit par s'éliminer. Ainsi l'éthylammine, C^4H^7Az, finit par fournir le chlorure de carbone C^4Cl^6; la phénolammine, $C^{12}H^7Az$, soumise à une action chlorurante et oxydante à la fois, produit du quinon perchloré, $C^{12}Cl^4O^4$, et du phénol trichloré, $C^{12}H^3Cl^3O^2$.

Toutes ces réactions ne sont pas encore étudiées d'une ma-

(1) Hofmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1; 1845.

nière générale. On voit cependant par les exemples cités que les produits de chloruration et d'oxydation d'un alcali sont les mêmes que ceux du carbure ou du composé oxygéné correspondant à l'alcali.

On n'a point cherché jusqu'ici à revenir d'un alcali chloruré à l'alcali primitif par les méthodes de substitution inverse.

6. *Dérivés nitrés.* — Certains alcalis, surtout ceux qui dérivent directement des carbures d'hydrogène, traités par l'acide nitrique, fournissent des composés nitrés doués de propriétés alcalines; du moins ces propriétés subsistent tant qu'ils ne dérivent pas de plus de 1 équivalent d'acide nitrique (2):

Phénolammine nitrée (alcaline)....... $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$
» binitrée (non alcaline). $C^{12}H^{5}(AzO^{4})^{2}Az$

Dans l'exemple ci-dessus, si l'on pousse l'action de l'acide nitrique jusqu'au bout, on obtient du phénol trinitré, $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, c'est-à-dire un dérivé qui ne répond plus au composé ammoniacal, mais au composé oxygéné dont celui-ci est dérivé.

On n'a point cherché à revenir des dérivés nitrés aux alcalis primitifs.

7. *Dérivés cyaniques.* — Le cyanogène, le chlorure cyanique, l'acide cyanique, parfois même l'acide cyanhydrique, donnent naissance à des dérivés particuliers en s'unissant aux alcalis. La formation de ces dérivés sera indiquée plus loin à l'occasion des composés cyaniques.

§ 3.

Alcalis secondaires ou imidés (1).

1. Ces alcalis résultent de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque et de 2 équivalents d'alcool avec élimination de 4 équivalents d'eau. Ils occupent, à l'état gazeux, le même volume que l'ammoniaque génératrice.

$$\underset{\text{Diméthylammine.}}{C^{4}H^{7}Az} = AzH^{3} + 2\underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^{2}H^{4}O^{2}} - 2H^{2}O^{2}.$$

(1) HOFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 87; 1850.

Au lieu de faire intervenir 2 équivalents du même alcool dans leur formation, on peut faire intervenir 2 alcools différents.

$$\underset{\text{Méthyléthylammine.}}{C^6H^9Az} = AzH^3 + C^2H^4O^2 + C^4H^6O^2 - 2H^2O^2.$$

2. On forme les alcalis secondaires en faisant agir un alcali primaire sur un éther bromhydrique :

$$\underset{\text{Éther bromhydrique.}}{C^4H^5Br} + \underset{\text{Méthylammine.}}{C^2H^5Az} = \underset{\text{Bromhydrate de méthyléthylammine.}}{C^6H^9Az, HBr.}$$

3. Traités par l'acide nitreux, ils peuvent régénérer les éthers nitreux des alcools primitifs.

4. Avec les alcalis secondaires, on forme des sels et des amides. Les dérivés chlorés, oxygénés, etc., sont à peu près inconnus.

§ 4.

Alcalis tertiaires ou nitriles (1).

1. Ces alcalis résultent de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque avec 3 équivalents d'un même alcool, ou avec 2 équivalents d'un alcool et 1 équivalent d'un autre alcool, ou bien encore avec trois alcools différents. Dans tous les cas, 6 équivalents d'eau sont éliminés.

Les alcalis tertiaires occupent à l'état gazeux le même volume que l'ammoniaque génératrice. A chaque équivalent d'hydrogène de cette ammoniaque répond 1 équivalent d'alcool entré en combinaison :

$$\underset{\text{Triméthylammine.}}{C^6H^9Az} = AzH^3 + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3C^2H^4O^2} - 3H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Éthyldiméthylammine.}}{C^8H^{11}Az} = AzH^3 + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{2C^2H^4O^2} + \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{C^4H^6O^2} - 3H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Méthyléthylamylammine.}}{C^{16}H^{19}Az} = AzH^3 + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^2} - 3H^2O^2.$$

(1) Hofmann, *loco citato*; 1850.

2. On les forme en faisant agir un alcali secondaire sur un éther bromhydrique :

$$C^{10}H^{11}Br + C^{6}H^{9}Az = C^{16}H^{19}Az,\ HBr.$$

Éther amylbromhydrique. Méthyléthylammine. Méthyléthylamylammine.

3. Leurs dérivés sont peu connus, à l'exception de quelques sels.

Les alcalis primaires, secondaires et tertiaires offrent une multitude de cas de métamérie sur lesquels on reviendra dans le Livre IV.

§ 5.

Alcalis oxygénés correspondants à l'oxyde d'ammonium (1).

1. Ces alcalis résultent de l'union de 1 équivalent d'ammoniaque et de 4 équivalents du même alcool (ou de 2, 3, 4 alcools différents), avec élimination de 7 équivalents d'eau.

Pour concevoir leur formation et leurs propriétés, on peut les regarder comme produits par l'union des alcools avec l'oxyde d'ammonium, c'est-à-dire avec le groupement hypothétique qui joue dans les sels ammoniacaux le rôle de la potasse dans les sels ordinaires :

Sulfate de potasse :	Sulfate d'ammoniaque :
$SO^3, KO.$	$SO^3, AzH^4O.$

A chaque équivalent d'hydrogène de cet oxyde d'ammonium répondrait 1 équivalent d'alcool entré en combinaison avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$C^{16}H^{20}AzO = AzH^4O + 4C^4H^6O^2 - 4H^2O^2.$$

Oxyde de tétréthylammonium. Oxyde d'ammonium. Alcool.

De même
l'oxyde de tétraméthylammonium,
l'oxyde d'éthyltriméthylammonium,
l'oxyde d'éthylamyldiméthylammonium,

---

(1) Hofmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVIII, p. 253 ; 1851.

l'oxyde d'éthylamylméthylphénolammonium :

$$C^{28}H^{24}AzO = AzH^4O + \left\{ \begin{array}{c} \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{C^4H^6O^2} \\ + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^2} + \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} \end{array} \right\} - 4H^2O^2.$$

Ces alcalis oxygénés sont fixes, analogues aux bases minérales les plus puissantes, très-solubles dans l'eau, souvent déliquescents et caustiques comme la potasse, aptes comme elle à saturer les acides les plus faibles, et à déplacer la plupart des oxydes basiques. Ils forment avec l'eau des hydrates très-stables, analogues à l'hydrate de potasse.

Ils s'unissent aux oxacides anhydres intégralement :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} KO + CO^2 & = & \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{CO^2, KO,} \\ C^{16}H^{20}AzO + CO^2 & = & \underset{\text{Carbonate d'oxyde de tétréthylammonium.}}{CO^2, C^{16}H^{20}AzO;} \end{array} \right.$$

aux acides hydratés et aux hydracides, avec élimination d'eau :

$$\left\{ \begin{array}{lcll} KO + SO^3, HO & = & \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{SO^3, KO} & + HO, \\ C^{16}H^{20}AzO + SO^3, HO & = & \underset{\text{Sulfate d'oxyde de tétréthylammonium}}{SO^3, C^{16}H^{20}AzO} & + HO, \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{lcll} KO + HCl & = & \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} & + HO, \\ C^{16}H^{20}AzO + HCl & = & \underset{\text{Chlorure de tétréthylammonium.}}{C^{16}H^{20}AzCl} & + HO. \end{array} \right.$$

Dans le dernier cas, ils forment de véritables sels haloïdes, analogues aux chlorures et exempts d'oxygène.

2. Leurs bromures s'obtiennent par l'action des alcalis tertiaires sur les éthers bromhydriques :

$$\underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^4H^5Br} + \underset{\text{Triéthylammine.}}{C^{12}H^{15}Az} = \underset{\text{Bromure de tétréthylammonium.}}{C^{16}H^{20}AzBr.}$$

Ces alcalis oxygénés marquent la limite de la combinaison entre les alcools et l'ammoniaque; car si on les fait agir de nouveau sur un éther bromhydrique, tantôt ils demeurent sans action, tantôt ils reproduisent simplement l'alcool corres-

pondant à cet éther et forment un bromure, exactement à la manière de la potasse.

3. Malgré l'analogie de ces alcalis oxygénés avec les bases minérales, il est facile de les en distinguer par leur mode de décomposition. En effet, dès que l'on soumet une base organique de cet ordre à l'influence de la chaleur ou à toute autre réaction destructrice, la nature complexe de la base et l'instabilité caractéristique des substances organiques se manifestent aussitôt. C'est ainsi que l'oxyde de tétréthylammonium se décompose par la distillation en triéthylammine et en éthylène :

$$\underset{\text{Oxyde de tétréthylammonium.}}{C^{16}H^{20}AzO} = \underset{\text{Triéthylammine.}}{C^{12}H^{15}Az} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^{4}H^{4}} + HO,$$

Son iodure se décompose d'une manière analogue en triéthylammine et éther iodhydrique, c'est-à-dire qu'il reproduit ses générateurs :

$$C^{16}H^{20}AzI = C^{12}H^{15}Az + C^{4}H^{5}I.$$

§ 6.

1. La multitude des alcalis artificiels qui appartiennent aux quatre séries précédentes est immense, comme il est facile de le montrer par le calcul. En effet, on connaît aujourd'hui quinze alcools proprement dits; leurs combinaisons quatre à quatre avec l'ammoniaque peuvent former $\frac{15.16.17.18}{1.2.3.4}$ composés distincts; leurs combinaisons trois à trois, $\frac{15.16.17}{1.2.3}$ composés; les combinaisons deux à deux, $\frac{15.16}{1.2}$ composés; enfin les combinaisons primaires sont au nombre de 15. Ce qui fait en tout $\frac{16.17.18.19}{1.2.3.4} - 1 = 3875$ alcalis distincts.

2. Un seul de ces composés, la triméthylammine, a été retrouvé jusqu'ici parmi les principes immédiats naturels (1).

---

(1) Dans le *Chenopodium vulvaria*, Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 358; 1851. La saumure de harengs contient le même alcali (Hofmann, *Comptes rendus*, t. XXXV, p. 62; 1852) et il se trouve probablement dans l'urine humaine (Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 670; 1856).

3. Les lois qui président à la formation des alcalis artificiels permettent de jeter un jour nouveau sur la constitution des alcalis organiques naturels. En effet, étant donné un composé de cet ordre, on peut se demander s'il est analogue à quelqu'un des corps compris dans les quatre séries d'alcalis signalées ci-dessus.

Pour répondre à cette question, il suffit de le soumettre à l'action de l'éther iodhydrique et de chercher quelle est la limite de la réaction, c'est-à-dire à combien d'équivalents d'alcool il peut se combiner. On connaît ainsi par différence combien il renferme d'équivalents d'un composé analogue à l'alcool et déjà uni à l'ammoniaque.

Par exemple, s'il s'unit à 3 équivalents d'alcool, c'est une base amidée, renfermant 1 équivalent d'alcool et analogue à l'éthylammine. S'il se combine avec 2 équivalents d'alcool, c'est une base imidée, renfermant 2 équivalents d'alcool et analogue à la diéthylammine ou à la méthyléthylammine. S'il refuse de s'unir à plus de 1 équivalent d'alcool, c'est une base nitrile, renfermant 3 équivalents d'alcool et analogue à la triéthylammine. Enfin s'il est déjà oxygéné et s'il décompose l'éther iodhydrique avec formation d'alcool, sans s'y combiner lui-même, c'est un alcali analogue à l'oxyde de tétréthylammonium.

Voici quelques résultats obtenus en soumettant à cette étude les principaux alcalis naturels.

La pipérine, $C^{10}H^{11}Az$, alcali dont le pipérin (principe contenu dans le poivre) est un amide, et la conine, $C^{16}H^{15}Az$, alcali contenu dans le *Conium maculatum* (ciguë), peuvent s'unir à 2 équivalents d'alcool. Elles se comportent donc comme des bases secondaires.

La nicotine, $C^{10}H^{7}Az$, alcali du tabac, la morphine et la codéine, alcalis de l'opium, s'unissent seulement à 1 équivalent d'alcool en formant une base du quatrième genre. Elles se comportent donc comme des bases tertiaires.

Il en est de même de la pyridine, $C^{10}H^{5}Az$, de la picoline, $C^{12}H^{7}Az$, de la quinoléine, $C^{18}H^{7}Az$, etc., alcalis artificiels qui se rencontrent parmi les produits de la distillation des matières animales.

Enfin, la quinine, la cinchonine, la brucine et la strychnine

se comportent de la même manière, et s'unissent à un seul équivalent d'alcool.

On voit quels renseignements précieux on peut tirer de ce genre d'étude.

Toutefois, par malheur, leur interprétation s'est trouvée moins nettement définie que les généralités précédentes ne tendraient à le faire supposer. En effet, la découverte des alcools polyatomiques est venue compliquer l'application de ces idées, en démontrant l'existence de composés dont un seul équivalent est susceptible de jouer le rôle de plusieurs équivalents d'un alcool proprement dit. Ce n'est pas tout : si l'on prétend appliquer ces résultats généraux en dehors des bases ammoniacales dérivées des alcools proprement dits, cette extension se trouve singulièrement contrariée par les propriétés alcalines d'un grand nombre de substances amidées naturelles, placées à la limite des acides et des bases, telles que l'urée, la leucine, le sucre de gélatine, etc.

Du reste, les études précédentes, alors même qu'elles ne comporteraient aucun doute en ce qui touche les alcalis naturels, n'auraient point encore une signification complétement déterminée : il resterait toujours à savoir quels sont les générateurs oxygénés véritables des alcalis et à les séparer des éléments de l'ammoniaque auxquels ils sont unis.

4. On ne possède pas de méthodes suffisamment précises et délicates pour atteindre dans tous les cas ce but avec certitude et facilité, mais on a obtenu un certain nombre de résultats partiels. C'est ainsi que l'emploi de l'acide nitreux vis-à-vis des alcalis en général, et en particulier la formation de l'éther méthylnitreux aux dépens de la brucine (1), celle de la méthylammine aux dépens de la caféine (2), de la codéine et de plusieurs autres alcalis naturels, celle de la propylammine aux dépens de la narcotine et de la codéine (3), celle de l'acide

(1) Gerhardt, 1845 ; *voir* son traité de *Chimie organique*, t. IV, p. 180. — Strecker *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 52 ; 1854.

(2) Rochleder, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 1 ; 1849. — Wurtz, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 9 ; 1849.

(3) Anderson, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 341 ; 1851. — Wertheim, même Recueil, t. LXXIII, p. 208 ; 1850.

butyrique aux dépens de la conine (1), et surtout la formation de la méconine aux dépens de la narcotine (2), sont des premiers pas dans cette voie, et font pressentir les générateurs véritables de ces alcalis.

C'est de la solution générale des problèmes précédents que dépend la synthèse des alcalis naturels.

§ 7.

Alcalis phosphorés, arséniés et antimoniés.

1. A côté des bases qui résultent de l'action de l'ammoniaque, sur les éthers bromhydriques, viennent se ranger des bases analogues, représentées par des formules toutes pareilles, mais dans lesquelles le phosphure d'hydrogène, PH^3, l'arséniure d'hydrogène, AsH^3, et l'antimoniure d'hydrogène, SbH^3, jouent un rôle semblable à celui de l'azoture d'hydrogène, AzH^3. En voici des exemples :

Bases phosphorées (3) :

C^2H^5P (Méthylphosphine) $= PH^3 + C^2H^4O^2 - H^2O^2$.

C^6H^9P (Triméthylphosphine) $= PH^3 + 3C^2H^4O^2 - 3H^2O^2$.

$C^{12}H^{15}P$ (Triéthylphosphine) $= PH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2$.

$C^{16}H^{20}PO$ (Oxyde de tétréthylphosphammonium) $= PH^3 + HO + 4C^4H^6O^2 - 4H^2O^2$.

Bases arséniées (4) :

$C^{12}H^{15}As$ (Triéthylarsine) $= AsH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2$.

$C^{16}H^{20}AsO$ (Oxyde de tétréthylarsénammonium) $= AsH^3 + HO + 4C^4H^6O^2 - 4H^2O^2$.

---

(1) BLYTH, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 90; 1849.

(2) ANDERSON, même Recueil, t. LXXXVI, p. 190; 1853. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 106; 1856.

(3) P. THENARD, *Comptes rendus*, t. XXI, p. 144, 1845; et t. XXV, p. 892; 1847. — CAHOURS et HOFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 5; 1857.

(4) LANDOLT, *Journal für praktische Chemie*, t. LX, p. 385; 1853.

Bases antimoniées (1) :

$C^{12}H^{15}Sb = SbH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2.$
Triéthylostibine.

$C^{16}H^{20}SbO = SbH^3 + HO + 4C^4H^6O^2 - 4H^2O^2.$
Oxyde de tétréthylostibammonium.

2. Ces bases s'obtiennent, tantôt par la réaction des éthers iodhydrique ou bromhydrique sur un phosphure, un arséniure, un antimoniure métallique, tantôt par la réaction du zincéthyle, C^4H^5Zn, sur les chlorures de phosphore, PCl^3, d'arsenic, $AsCl^3$, etc.

Les composés ainsi formés rappellent par leur composition et par certaines de leurs propriétés les alcalis azotés; cependant ils s'en écartent à quelques égards, et se rapprochent sous d'autres points de vue, et notamment par leur aptitude à s'oxyder directement, des radicaux métalliques composés dont il va être question. Aussi plusieurs d'entre eux figurent-ils à la fois au nombre des alcalis et au nombre des radicaux.

On n'a point encore cherché à reproduire avec les alcalis phosphorés, arséniés, etc., les alcools générateurs.

SECTION VI.

RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS (2).

§ 1.

Alcools.............. $C^{2n}H^{2p+2}O^2$
Radicaux............. $(C^{2n}H^{2p+1})^m R$

Les radicaux métalliques composés dérivent des éthers iodhydriques, par la substitution d'un métal ou d'un autre corps simple combustible à l'iode contenu dans cet éther.

(1) Löwig et Schweizer, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 315; 1850. — Landolt, même Recueil, t. LXXVIII, p. 91; 1851; et t. LXXXIV, p. 44; 1852.

(2) Bunsen, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 167; 1842; et t. VIII, p. 356; 1843. — Frankland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 213; 1849. — Löwig et Schweizer, même Recueil, t. LXXV, p. 315; 1850. — Cahours et Riche, *Comptes rendus*, t. XXXV, p. 91; 1852, etc.

La substitution du métal à l'iode peut se faire par équivalents égaux :

$$\underset{\text{Éther iodhydrique.}}{C^4H^5I} + Zn - I = \underset{\text{Zinc éthyle.}}{C^4H^5Zn};$$

ou inégaux :

$$\underset{\text{Éther iodhydrique.}}{3C^4H^5I} + Sn^2 - I^3 = \underset{\text{Stannosesquiéthyle.}}{(C^4H^5)^3Sn^2}.$$

Ces radicaux peuvent être regardés comme les éthers des hydrures métalliques correspondants, dans le cas où ces hydrures sont connus à l'état de liberté.

Ainsi, par exemple, à l'acide tellurhydrique... HTe
répond l'éther tellurhydrique ou telluréthyle...... C^4H^5Te

$$C^4H^5Te = HTe + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

De même, à l'acide sélénhydrique................. HSe
répond l'éther sélénhydrique ou sélénéthyle....... C^4H^5Se
Les formules de ces deux corps sont analogues à celle de l'éther sulfhydrique, mais leur fonction est celle des radicaux.

Aux divers phosphures d'hydrogène répondent également des radicaux composés (1) :

A PH^3, le phosphotriméthyle

$$(C^2H^3)^3P = C^6H^9P = PH^3 + 3C^2H^4O^2 - 3H^2O^2;$$

A PH^2, le phosphodiméthyle

$$(C^2H^3)^2P = C^4H^6P = PH^2 + 2C^2H^4O^2 - 2H^2O^2;$$

A P^2H, le diphosphométhyle

$$C^2H^3P^2 = P^2H + C^2H^4O^2 - H^2O^2.$$

De même encore, à l'arséniure d'hydrogène, AsH^3, répond le radical arséniotriéthyle

$$(C^4H^5)^3As = C^{12}H^{15}As = AsH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2;$$

à l'antimoniure d'hydrogène, SbH^3, répond le radical stibiotriéthyle

$$(C^4H^5)^3Sb = C^{12}H^{15}Sb = SbH^3 + 3C^4H^6O^2 - 3H^2O^2.$$

Ces rapprochements puisent une nouvelle force dans les ana-

(1) *Voir* P. Thenard, *loco citato*.

logies qui existent entre les phosphures, les arséniures, etc., d'hydrogène et l'azoture d'hydrogène ou ammoniaque ; ils sont encore appuyés par ce fait, que tout radical composé, s'il est susceptible d'être réduit en vapeur, occupe à l'état gazeux le même volume que l'hydrure métallique générateur.

En résumé, l'assimilation des radicaux métalliques composés avec les éthers des hydrures métalliques est tout à fait du même ordre que l'assimilation des alcalis organiques avec les éthers de l'ammoniaque.

§ 2.

1. Voici quels sont les principaux radicaux connus jusqu'à présent :

I.

Tellurimethyle	C^2H^3Te
Telluréthyle	C^4H^5Te
Telluramyle	$C^{10}H^{11}Te$
Sélénéthyle	C^4H^5Se
Arséniméthyle	C^2H^3As
Arsénidiméthyle (1)	$(C^2H^3)^2As$
Arsénidiéthyle	$(C^4H^5)^2As$
Arsénitriéthyle (2)	$(C^4H^5)^3As$
(Oxyde de) tétréthylarsénium (3)	$(C^4H^5)^4AsO$
Stibiotriméthyle	$(C^2H^3)^3Sb$
Stibiotriéthyle (4)	$(C^4H^5)^3Sb$
(Oxyde de) tétraméthylostibium	$(C^2H^3)^4SbO$
(Oxyde de) tétréthylostibium	$(C^4H^5)^4SbO$
Phosphodiméthyle	$(C^2H^3)^2P$
Phosphotriméthyle (5)	$(C^2H^3)^3P$
Diphosphométhyle	$C^2H^3P^2$
Phosphodiéthyle	$(C^4H^5)^2P$
Phosphotriéthyle	$(C^4H^5)^3P$
(Oxyde de) tétréthylphosphium	$(C^4H^5)^4PO$

(1) Synonyme : cacodyle. Occupe 2 volumes à l'état gazeux.
(2) Synonyme : triéthylarsine.
(3) Synonyme : tétréthylarsénammonium.
(4) Synonyme : triéthylostibine. Occupe 4 volumes à l'état gazeux.
(5) Synonyme : triméthylphosphine.

II.

Kalium-éthyle..................	C^4H^5K
Sodium-éthyle..................	C^4H^5Na
Zincométhyle...................	C^2H^3Zn
Zincéthyle (1)..................	C^4H^5Zn
Zincamyle......................	$C^{10}H^{11}Zn$
Stannométhyle..................	C^2H^3Sn
Stannodiméthyle................	$(C^2H^3)^2Sn$
Stannéthyle....................	C^4H^5Sn
Stannosesquiéthyle.............	$(C^4H^5)^3Sn^2$
Stannodiéthyle (1).............	$(C^4H^5)^2Sn$
Stannométhyléthyle (1) (2).......	$(C^2H^3)(C^4H^5)Sn$
Plombodiéthyle.................	$(C^4H^5)^2Pb$
Plombosesquiéthyle.............	$(C^4H^5)^3Pb^2$
Bismuthéthyle..................	$(C^4H^5)^3Bi^2$
Mercurométhyle.................	$C^2H^3Hg^2$
Mercuriméthyle (1) (3)...........	C^2H^3Hg
Mercuréthyle...................	C^4H^5Hg
Mercurosallyle.................	$C^6H^5Hg^2$

2. Les radicaux se forment :

1°. Par déplacement direct :

En traitant l'éther iodhydrique par un métal pur ou allié au sodium

$$\underset{\text{Ether iodhydrique.}}{C^4H^5I} + 2Sn = \underset{\text{Stannéthyle.}}{C^4H^5Sn} + SnI,$$

ou bien en traitant par le même métal un autre radical analogue :

$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{C^4H^5Zn} + Na = \underset{\text{Sodium éthyle.}}{C^4H^5Na} + Zn.$$

2°. Par double décomposition :

---

(1) Occupe 2 volumes à l'état gazeux.

(2) FRANKLAND, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 51; 1859.

(3) Peut-être ce corps doit être regardé comme du mercurodiméthyle, $(C^2H^3)^2Hg^2$, car ses réactions sont plus conformes à la dernière formule. De même, le mercuréthyle pourrait être regardé comme du mercurodiéthyle, $(C^4H^5)^2Hg^2$.

En traitant un radical composé par le chlorure d'un métal simple :

$$3\,C^4H^5Zn + AsCl^3 = (C^4H^5)^3As + 3\,ZnCl,$$

Zinc éthyle. Arsénitriéthyle

ou bien, en faisant agir sur un éthylsulfate une combinaison du radical simple :

$$C^4H^5O,\ KO,\ S^2O^6 + KSe = C^4H^5Se + 2\,KO,\ SO^3.$$

Éthylsulfate de potasse. Séléniure de potassium. Sélénéthyle. Sulfate de potasse.

3°. Le cacodyle ou arsénidiméthyle, le premier de ces radicaux composés qui ait été connu, avait été préparé d'abord par une méthode particulière, en distillant l'acétate de potasse avec de l'acide arsénieux.

On ne connaît aucun composé naturel analogue à ces radicaux.

3. La transformation qui consiste à revenir des radicaux aux alcools générateurs peut être effectuée dans la plupart des cas. Si les réactions propres à atteindre ce résultat varient avec la nature des métaux, cependant elles conservent une même signification générale ; car ce retour repose toujours en définitive sur des phénomènes d'oxydation ou sur des métamorphoses équivalentes. Voici quelques faits caractéristiques :

1°. Le zincéthyle s'unit directement à l'oxygène en formant un oxyde, $C^4H^5ZnO^2$, décomposable par l'eau en alcool et oxyde de zinc (1) :

$$C^4H^5ZnO^2 + HO = C^4H^6O^2 + ZnO.$$

Oxyde de zincéthyle. Alcool.

2°. Traité par l'iode, le zincéthyle régénère l'éther iodhydrique (1) :

$$C^4H^5Zn + I^2 = C^4H^5I + ZnI ;$$

c'est la réaction réciproque de celle qui préside à la formation de ce radical composé.

3°. Le mercuriméthyle, C^2H^3Hg, traité par l'iode, forme de l'iodure de mercurométhyle et du méthyle libre (2) :

$$2\,C^2H^3Hg + I = C^2H^3Hg^2I + C^2H^3,$$

Méthyle.

---

(1) FRANKLAND, *Annalen der Chemie and Pharmacie*, t. XCV, p. 28 ; 1855.

(2) BUCKTON, même Recueil, t. CVIII, p. 103 ; 1858.

4°. Le même radical, traité par l'acide chlorhydrique, produit de l'iodure de mercurométhyle et du formène (1) :

$$2\,C^2H^3Hg + HCl = C^2H^3Hg^2Cl + \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4}.$$

La transformation de ce radical en alcool méthylique se trouve donc ramenée soit à celle du méthyle, soit à celle du formène dans le même alcool. Or celle du méthyle est probable, et la formation de l'alcool méthylique avec le formène est réalisée.

5°. L'arsénidiméthyle, C^4H^6As, ou cacodyle, peut en s'oxydant former de l'acide cacodylique, $C^4H^6AsO^3, HO$; et cet acide, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, produit du chlorure d'arséniméthyle et de l'éther méthylchlorhydrique (2) :

$$\underset{\text{Acide cacodylique.}}{C^4H^7AsO^4} + 3\,HCl = \underset{\text{Chlorure d'arséniméthyle.}}{C^2H^3AsCl^2} + \underset{\text{Ether méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl} + 4\,HO.$$

Le chlorure d'arséniméthyle, traité par un excès de chlore, fournit à son tour du chlorure d'arsenic et de l'éther méthylchlorhydrique :

$$\underset{\text{Chlorure d'arséniméthyle.}}{C^2H^3AsCl^2} + Cl^2 = AsCl^3 + \underset{\text{Ether méthylchlorhydrique.}}{C^2H^3Cl}.$$

En définitive la totalité de l'alcool méthylique qui a concouru à produire l'arsénidiméthyle se trouve ainsi régénérée sous la forme d'éther méthylchlorhydrique, c'est-à-dire d'un corps équivalent à l'alcool lui-même.

6°. Enfin il est probable que la plupart des radicaux composés, si on les détruisait par la chaleur, régénéreraient les carbures d'hydrogène correspondants à leurs alcools; du moins le cacodyle ou arsénidiméthyle se décompose par la chaleur en formène et éthylène :

$$2\,C^4H^6As = 2\,C^2H^4 + C^4H^4 + As^2.$$

---

(1) Peut-être cette réaction concourt-elle à la production du propylène, C^6H^6, dans le cas où on effectue la préparation de ce gaz au moyen de l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, du mercure et de l'acide chlorhydrique. D'après cette conjecture, l'éther C^6H^5I et le mercure produiraient du mercurallyle, décomposable par l'acide chlorhydrique à la façon du mercuriméthyle.

(2) BUNSEN, *loco citato*. — BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 257; 1858.

4. *Dérivés généraux des radicaux composés*, analogues à ceux des radicaux simples.

Les radicaux composés se combinent aux divers corps simples, tels que l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome, l'iode, à la façon des radicaux simples qui concourent à les former. Plusieurs même s'enflamment spontanément au contact de l'oxygène de l'air.

Les propriétés des composés ainsi produits dépendent de celles des radicaux générateurs; elles varient suivant que ces radicaux sont analogues aux métalloïdes, aux métaux ordinaires ou aux métaux très-oxydables. De là trois catégories qu'il faut examiner séparément.

1°. Les radicaux composés qui renferment du phosphore, du sélénium, de l'arsenic, de l'antimoine, forment de préférence des composés acides en s'unissant avec l'oxygène.

Cependant plusieurs d'entre eux, se comportant de même que certains métaux simples, produisent à volonté des acides ou des bases, suivant la proportion d'oxygène à laquelle on les unit.

Parmi les radicaux composés, le premier qui ait été découvert et le mieux étudié appartient à cette catégorie; c'est l'arsénidiméthyle ou cacodyle (1). On va le prendre comme exemple et indiquer les formules de quelques-unes de ses combinaisons :

Oxyde de cacodyle.....	$(C^4H^6As)O$
Bioxyde..............	$(C^4H^6As)O^2$
Acide cacodylique.....	$(C^4H^6As)O^3, HO$
Sulfure de cacodyle....	$(C^4H^6As)S$
Bisulfure..............	$(C^4H^6As)S^2$
Cacodylate sulfuré.....	$(C^4H^6As)S^3, PbS$
Chlorure de cacodyle...	$(C^4H^6As)Cl$
Perchlorure...........	$(C^4H^6As)Cl^3$

L'oxyde de cacodyle forme des sels véritables. Le chlorure de cacodyle est précipitable par le nitrate d'argent; le zinc, le fer, l'étain, le décomposent en produisant un chlorure métallique et du cacodyle.

(1) Bunsen, *loco citato*.

Le cacodyle est sans action sur l'eau; il ne décompose pas l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène à la manière du zinc; mais cette dernière propriété appartient à d'autres radicaux composés analogues, au stibiotriéthyle notamment :

$$C^{12}H^{15}Sb + 2\,HCl = (C^{12}H^{15}Sb)Cl^{2} + H^{2}.$$

Stibiotriéthyle. Chlorure de stibiotriéthyle.

2°. Les radicaux qui renferment du sodium, du zinc (1), etc., en un mot des métaux très-oxydables, s'oxydent eux-mêmes avec une telle énergie, qu'ils s'enflamment au contact de l'air; ils décomposent l'eau avec vivacité en dégageant un carbure d'hydrogène analogue au formène :

$$C^{2}H^{3}Zn + HO = C^{2}H^{4} + ZnO.$$

Zincométhyle. Formène.

Leurs oxydes se dédoublent immédiatement au contact de l'eau, en régénérant de l'alcool et un oxyde métallique :

$$C^{4}H^{5}ZnO^{2} + HO = C^{4}H^{6}O^{2} + ZnO.$$

Oxyde de zincéthyle. Alcool.

Les oxydes de ces radicaux métalliques composés peuvent être envisagés dans la plupart des cas comme des alcoolates, identiques avec ceux que l'on produit, soit en unissant directement l'alcool avec les bases, soit en y remplaçant 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent d'un métal alcalin.

$$C^{4}H^{5}Na + O^{2} = C^{4}H^{5}NaO^{2},$$

Sodium-éthyle. Oxyde de sodium-éthyle.

$$C^{4}H^{6}O^{2} + NaO = C^{4}H^{5}NaO^{2},\ HO,$$

Alcool. Alcoolate de soude.

$$C^{4}H^{6}O^{2} + Na = C^{4}H^{5}NaO^{2} + H.$$

Alcool. Alcool sodé.

Ici encore semblent se ranger les combinaisons formées par l'alcool sulfuré (2) :

$C^{4}H^{5}HgS^{2}$
$C^{4}H^{5}AuS^{2}$
Etc.

---

(1) Sur le zincéthyle, Frankland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 214; 1849, et t. LXXXV, p. 360; 1853.

(2) Synonyme : mercaptides. Zeise, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série,

Les radicaux composés qui renferment du zinc, du sodium, etc., sont remarquables par l'énergie de leurs affinités et par leur aptitude à entrer en combinaison avec une multitude de corps.

3°. Les radicaux composés qui renferment des métaux moyennement oxydables, tels que le plomb, le mercure, le bismuth, l'étain, produisent des oxydes, des chlorures, etc., extrêmement analogues à ceux des métaux simples qu'ils renferment; leurs oxydes sont aptes à former des sels parfaitement définis. De tous les radicaux composés, ce sont ceux dont les combinaisons ressemblent le plus à celles des métaux véritables.

5. *Dérivés spéciaux des radicaux composés.* — Dans la formation de ces dérivés le radical est détruit. Les mieux étudiés sont ceux du zincéthyle.

Ce radical décompose l'eau en produisant de l'acétène :

$$\underset{\text{Zincéthyle.}}{C^4H^5Zn} + HO = \underset{\text{Acétène.}}{C^4H^6} + ZnO.$$

Il forme des acides particuliers en s'unissant à l'acide sulfureux (1) :

$$C^4H^5Zn + 3SO^2 = C^4H^5ZnS^3O^6 = \underset{\text{Acide monobasique.}}{C^4H^5S^3O^5,\ ZnO};$$

et au bioxyde d'azote (2) :

$$C^4H^5Zn + 2AzO^2 = C^4H^5ZnAz^2O^4 = \underset{\text{Acide monobasique.}}{C^4H^5Az^2O^3,\ ZnO}.$$

On n'a pas cherché à revenir de ces acides à l'alcool générateur.

Le zincéthyle décompose l'ammoniaque, la phénolammine, l'oxamide, l'acétamide, etc., en formant de l'acétène et un

---

t. LVI, p. 87; 1834. Cet alcool sulfuré peut être regardé comme un acide éthylsulfhydrique, monobasique

$$C^4H^6S^2 = C^4H^6O^2 + 2HS - H^2O^2,$$

dérivé, suivant les lois ordinaires, d'une proportion d'acide sulfhydrique capable de s'unir à 2 équivalents de base.

(1) HOBSON, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. X, p. 55; 1857.

(2) FRANCKLAND, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIX, p. 342; 1856.

composé dans lequel 1 équivalent de l'hydrogène primitif est remplacé par du zinc (1) :

$$C^4H^5Zn + AzH^3 = AzH^2Zn + C^4H^6.$$
Zincéthyle. Acétène.

$$C^4H^5Zn + C^8H^{11}Az = C^8H^{10}ZnAz + C^4H^6.$$
Zincéthyle. Diéthylammine. Acétène.

$$C^4H^5Zn + C^4H^5AzO^2 = C^4H^4ZnAzO^2 + C^4H^6.$$
Zincéthyle. Acétamide. Acétène.

Tous ces cops zincés, mis en présence de l'eau, se détruisent aussitôt, en régénérant les composés hydrogénés primitifs.

Il est peu vraisemblable que ceux des radicaux métalliques composés qui sont doués d'affinités plus faibles que celles du zincéthyle, puissent fournir des résultats analogues.

L'énergie plus grande encore des affinités du sodium-éthyle donne lieu à une réaction synthétique extrêmement importante (2). En effet, ce radical absorbe directement l'acide carbonique, en formant du propionate de soude :

$$C^4H^5Na + C^2O^4 = C^6H^5NaO^4.$$
Sodium-éthyle. Propionate de soude.

Cette expérience fournit l'exemple de l'une des méthodes générales par lesquelles on peut changer un alcool dans un acide dont l'équivalent en carbone est plus élevé.

SECTION VII.

ALDÉHYDES ET ACÉTONES.

§ 1.

Les aldéhydes sont des composés oxygénés intermédiaires entre les alcools et les acides, produits par l'oxydation incom-

(1) Frankland, dans *Jahresb. von Kopp für* 1857, p. 418.
(2) Wanklyn, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 125; 1858.

plète des premiers et aptes à se changer dans les seconds à la suite d'une oxydation plus profonde :

$$\begin{cases} \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2, \\ \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}. \end{cases}$$

Les aldéhydes peuvent être envisagés, suivant les circonstances, tantôt comme des acides faibles, tantôt comme des alcools imparfaits. Ce qui rend les aldéhydes plus particulièrement précieux dans les études de synthèse, c'est la mobilité extrême de leurs éléments et la facilité singulière avec laquelle ils se prêtent à des transformations définies et contractent des combinaisons avec une multitude d'autres substances.

Le groupe des aldéhydes comprend des composés divers, parmi lesquels les uns renferment 2 équivalents d'oxygène, les autres 4 équivalents ou même davantage. Certains composés azotés, tels que l'alloxane et l'isatine, paraissent caractérisés par la même fonction. Parmi tous ces composés, il sera seulement question ici de ceux qui dérivent directement des alcools proprement dits, c'est-à-dire des aldéhydes qui renferment 2 équivalents d'oxygène.

On fera suivre leur histoire par celle de divers corps isomériques obtenus dans la distillation des acétates, des butyrates et des sels analogues : ces corps, parmi lesquels on remarque surtout les acétones, présentent une grande ressemblance avec les aldéhydes véritables.

§ 2.

Aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène.

Aldéhydes .... $C^{2n}H^{2p}O^2$.
Dérivés des Alcools $C^{2n}H^{2p+2}O^2$ ou des Acides ... $C^{2n}H^{2p}O^4$.

1. Ces aldéhydes occupent, à l'état de vapeur, le même volume que l'alcool générateur.

En voici la liste :

[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible] | [illegible]

[illegible]

[illegible] | [illegible]

[illegible]

[illegible] | [illegible]

[illegible] | [illegible]

[illegible]

[illegible] | [illegible]

7. [illegible] méthodes générales permettent de former les [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] correspondants.

[illegible] correspondant, lequel est in- [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Soit en distillant leurs sels avec un formiate (1) :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4, Ca^2O^2,$$

Acétate. Formiate. Aldéhyde. Carbonate.

Soit en transformant les acides en oxychlorures, ces derniers en cyanures, et en échangeant enfin le cyanogène contre l'hydrogène naissant (2) :

$$C^{14}H^6O^4 + HCl = C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2,$$

Acide benzoïque. Chlorure benzoïque

$$C^{14}H^5ClO^2 + KCy = C^{14}H^5CyO^2 + KCl,$$

Chlorure benzoïque. Cyanure benzoïque.

$$C^{14}H^5CyO^2 + H^2 = C^{14}H^6O^2 + HCy.$$

Cyanure benzoïque. Aldéhyde benzoïque.

3°. Plusieurs aldéhydes de la série $C^{2n}H^{2n}O^2$, ainsi que l'aldéhyde benzoïque, se forment simultanément dans l'oxydation des matières azotées analogues à l'albumine (3).

3. Un certain nombre d'aldéhydes se rencontrent dans les produits naturels. Ainsi, le vin et le vinaigre renferment souvent un peu d'aldéhyde ordinaire; l'essence de menthe contient un isomère de l'aldéhyde caprique; l'essence de rue renferme de l'aldéhyde caprique et de l'aldéhyde rutique. L'essence d'amandes amères est formée presque en totalité par l'aldéhyde benzoïque; l'essence de cumin par l'aldéhyde cuminique, avec lequel sont isomères les essences d'anis et de fenouil. L'essence de cannelle, sécrétée par le *Laurus cinnamomum* et par le *Laurus cassia*, est constituée par l'aldéhyde cinnamique; le camphre ordinaire, sécrété par le *Laurus camphora*, est identique avec l'aldéhyde campholique.

Parmi ces aldéhydes naturels, il en est plusieurs que l'on peut former artificiellement, soit avec les alcools, soit avec les acides correspondants; tels sont l'aldéhyde ordinaire, le camphre ordinaire, et les essences d'amandes amères, de cumin et de cannelle.

---

(1) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 113. — LIMPRICHT, même Recueil, p. 117; 1856.

(2) KOLBE, même Recueil, p. 189; 1856.

(3) GUCKELBERGER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 39; 1847.

4. Les transformations réciproques, c'est-à-dire le retour des aldéhydes aux alcools et aux acides générateurs, peuvent être réalisées dans un grand nombre de cas.

Le changement des aldéhydes en acides repose sur une oxydation et offre peu de difficultés :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}}.$$

Mais le changement des aldéhydes en alcools est plus épineux. Voici par quels procédés on réussit en général à le réaliser.

1°. On traite l'aldéhyde par une solution alcoolique de potasse (1), ce qui détermine le partage des éléments de l'aldéhyde et la formation simultanée de l'acide et de l'alcool correspondants :

$$\underset{\text{Benzylal.}}{2C^{14}H^{6}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}}.$$

Ce procédé s'applique aux aldéhydes benzoïque, cuminique, cinnamique, campholique et peut-être à l'aldéhyde œnanthylique (2); mais il ne convient point vis-à-vis de l'aldéhyde éthylique et des corps analogues.

2°. Une seconde méthode pourrait être fondée sur les transformations suivantes : On change un aldéhyde, $C^{2n}H^{2p}O^{2}$, en un composé chlorhydrique correspondant, $C^{2n}H^{2p}Cl^{2}$, puis on cherche à éliminer le chlore, soit directement, ce qui réussit avec l'aldéhyde œnanthylique (3), soit par les méthodes de substitution inverse exposées dans le Livre Ier (p. 18). On obtient en définitive le carbure alcoolique, $C^{2n}H^{2p}$, avec lequel il est en général facile de former l'alcool, $C^{2n}H^{2p+2}O^{2}$, par les procédés généraux déjà développés.

3°. Enfin, voici une troisième méthode dont le succès n'a point encore été vérifié : il suffirait d'unir d'abord l'aldéhyde

(1) Cannizzaro, *voir* Livre II, Chapitre I, p. 140.

(2) Du moins telle est l'interprétation la plus vraisemblable des faits observés par M. Williamson, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 41 ; 1847. Ils peuvent s'expliquer par la formation successive de l'alcool œnanthylique et du carbure $C^{14}H^{14}$.

(3) Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 80; 1857.

avec l'eau et l'acide cyanhydrique, ce que l'on sait faire. Il en résulte un alcali particulier, lequel, en se décomposant régulièrement, fournit de l'acide carbonique et un autre alcali correspondant à l'alcool cherché :

$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{C^{10}H^{10}O^{2}} + C^{2}AzH + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Leucine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{4}},$$

$$\underset{\text{Leucine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{4}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Amylammine (1).}}{C^{10}H^{13}Az.}$$

Ce dernier alcali, traité par le gaz nitreux, pourrait être changé en éther nitreux, puis en alcool.

Parmi ces trois procédés, le premier, le plus simple, est le seul qui ait été complétement réalisé par l'expérience.

On va maintenant examiner d'une manière générale les dérivés des aldéhydes : les principaux sont les dérivés formés par la combinaison directe des aldéhydes avec les acides, avec les alcools, avec les autres aldéhydes, avec l'ammoniaque, avec les bases et avec diverses autres substances, enfin les dérivés par oxydation, chloruration, déshydratation, par condensation moléculaire, etc. On terminera par l'indication succincte de quelques-unes des synthèses qui peuvent être effectuées par l'intermédiaire des aldéhydes.

§ 3.

Combinaisons des aldéhydes avec les acides.

1. Les plus importantes sont les combinaisons formées par les oxacides organiques, les combinaisons chlorhydriques, les combinaisons sulfhydriques, les combinaisons sulfuriques et nitriques, enfin les combinaisons cyanhydriques.

Chacune de ces combinaisons présente des caractères spéciaux qu'il serait à peu près impossible d'exprimer par quelques traits simples et généraux, analogues à ceux par lesquels on a caractérisé les éthers. Mais le rôle de plusieurs de ces composés dans la synthèse est trop important pour qu'il soit

---

(1) Schwanert et Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CI, p. 296; 1857, et t. CII, p. 225.

permis de passer ici sous silence leurs réactions les plus essentielles, quelque particulières qu'elles puissent sembler d'ailleurs.

2. *Oxacides organiques.* — Les combinaisons des aldéhydes avec les oxacides organiques peuvent être formées entre 1 équivalent d'aldéhyde et 1 équivalent ou 2 équivalents d'acide.

1°. Un équivalent d'aldéhyde s'unit intégralement avec 2 équivalents d'acide; il se sépare 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 1 seul équivalent d'eau pour chaque équivalent d'acide :

$$\underset{\text{Aldéhyde}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2\,C^4H^4O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Aldéhyde diacétique.}}{C^4H^4O^2,\ 2\,C^4H^3O^3}.$$

Ces composés ont été formés avec les aldéhydes éthylique, valérique, benzoïque et cuminique.

Deux méthodes permettent de les obtenir :

(*a*) On chauffe directement dans un tube scellé l'aldéhyde avec l'acide anhydre (1) ou même avec l'acide hydraté ;

(*b*) On décompose par un sel d'argent la combinaison dichlorhydrique de l'aldéhyde (2) :

$$\underset{\text{Benzylal dichlorhydrique}}{C^{14}H^6Cl^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\,C^4H^3AgO^4} = \underset{\text{Benzylal diacétique.}}{C^{14}H^6O^2,\ 2\,C^4H^3O^3} + 2\,AgCl.$$

Ces nouvelles combinaisons sont dédoublées immédiatement par les alcalis et reproduisent l'acide et l'aldéhyde générateurs.

Leur facile décomposition, aussi bien que leur formation sans élimination d'eau au moyen des acides anhydres, les distingue des éthers véritables; cependant on ne saurait méconnaître que ces deux catégories de composés présentent de grandes analogies.

2°. Un équivalent d'aldéhyde s'unit à 1 équivalent d'acide hydraté, tantôt intégralement :

$$\underset{\text{Acide lactique (3).}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide formique (4).}}{C^2H^2O^4},$$

(1) GEUTHER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 249; 1858.

(2) LIMPRICHT et WICKE, même Recueil, t. CI, p. 291; 1857, et t. CII, p. 358.

(3) Cette combinaison se forme par voie indirecte. STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27; 1850.

(4) L'acide mal connu qui résulte d'une oxydation commençante de l'aldéhyde

tantôt avec élimination d'eau :

$$\underset{\text{Acide cinnamique (1).}}{C^{18}H^8O^4} = \underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Les composés ainsi produits sont extrêmement différents des éthers : loin d'êtres neutres, ils conservent les propriétés acides, souvent même à un plus haut degré que les acides primitifs ; ils ne se décomposent point en leurs générateurs sous la seule influence des agents d'hydratation et ne les reproduisent point, si ce n'est dans des conditions de destruction totale. Aussi leur formation joue-t-elle un rôle fort important dans la synthèse.

Deux procédés permettent de la réaliser ; tous deux reposent sur l'emploi de composés équivalents aux acides et aptes à les fournir à l'état naissant. Chacun de ces procédés répond à l'un des deux cas généraux ci-dessus.

(*a*) On combine un aldéhyde avec l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire avec un amide de l'acide formique ; puis on détermine l'élimination de l'ammoniaque de cet amide par voie directe ou indirecte ; l'acide formique régénéré demeure combiné avec l'aldéhyde :

Ainsi, par exemple, l'aldéhyde ordinaire s'unit à l'acide cyanhydrique et forme la lactamine :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Lactamine (2)}}{C^6H^7AzO^4},$$

Puis la lactamine devient de l'acide lactique :

$$\underset{\text{Lactamine.}}{C^6H^7AzO^4} + H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6}.$$

Ce qui s'explique conformément aux remarques précédentes : car l'acide cyanhydrique en s'hydratant peut fournir de l'ammoniaque et de l'acide formique :

$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^2AzH} + 2H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4},$$

(acide lampique ou aldéhydique) pourrait être une combinaison semblable d'aldéhyde et d'acide acétique : $C^4H^4O^4$, $C^4H^4O^2$. Des composés analogues paraissent résulter de l'union de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque.

(1) BERTAGNINI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, XLIX, p. 376 ; 1857. L'aldéhyde ordinaire et l'acide benzoïque forment par leur union un acide métamère avec l'acide cinnamique.

(2) Synonyme : alanine.

D'ailleurs :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^4O^2 = C^6H^6O^6.$$
Acide formique. Aldéhyde. Acide lactique.

L'aldéhyde benzoïque peut être transformé en acide benzylaloformique suivant un mécanisme analogue :

$$C^{14}H^6O^2 + C^2AzH = C^{16}H^7AzO^2,$$
Aldéhyde benzoïque ou benzylal. Benzylal cyanhydrique.

$$C^{16}H^7AzO^2 + 2H^2O^2 - AzH^3 = C^{16}H^8O^6.$$
Benzylal cyanhydrique. Acide benzylaloformique (1).

D'ailleurs :

$$C^2H^2O^4 + C^{14}H^6O^2 = C^{16}H^6O^5.$$
Acide formique. Benzylal. Acide benzylaloformique.

(*b*) On fait agir sur un aldéhyde un chlorure acide, c'est-à-dire un corps équivalent à l'acide naissant, et apte à le fournir en se décomposant sous l'influence de l'eau :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^3ClO^2 = C^{18}H^8O^4 + HCl.$$
Aldéhyde benzoïque. Chlorure acétique. Acide cinnamique.

D'ailleurs :

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 - HCl = C^4H^4O^4, \\ C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^4. \end{array}\right.$$
Chlorure acétique. Acide acétique.
Aldéhyde benzoïque. Acide acétique. Acide cinnamique.

Les composés de cet ordre se multiplieront sans doute beaucoup et fourniront de précieuses ressources dans les travaux relatifs à la reconstitution artificielle des composés naturels. La synthèse des acides cinnamique et lactique justifie ces espérances.

Les acides ainsi formés ne se décomposent point directement ni par simple hydradation. Ils fournissent souvent des dérivés plus carburés que les générateurs des acides. L'acide cinnamique, par exemple, peut se dédoubler en acide carbonique et en styrolène

$$C^{18}H^8O^4 = C^2O^4 + C^{16}H^8.$$
Acide cinnamique. Styrolène.

(1) Synonyme : acide formobenzoïlique.

Or la formule du styrolène renferme un plus grand nombre d'équivalents de carbone que celles de l'aldéhyde benzoïque ou de l'acide acétique générateurs.

Cependant ces acides, dérivés des aldéhydes, peuvent les reproduire dans des conditions de destruction totale, et notamment sous l'influence des agents d'oxydation et sous l'influence de la chaleur, seule ou aidée du concours des alcalis.

Par exemple l'acide lactique, distillé ou oxydé, fournit de l'aldéhyde (1). L'acide cinnamique oxydé fournit de l'aldéhyde benzoïque; chauffé avec l'hydrate de potasse, il se sépare en acétate et benzoate (2) :

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^{8}O^{4}} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Acétate.}}{C^{4}H^{3}KO^{4}} + H^{2}.$$

Et le benzoate, distillé avec un formiate, reproduit l'aldéhyde.

On peut donc en définitive revenir de ces combinaisons aux aldéhydes générateurs.

3. *Acide chlorhydrique.* — Cet acide s'unit avec les aldéhydes suivant deux proportions semblables à celles qui répondent aux oxacides organiques :

$$\underset{\text{Aldéhyde dichlorhydrique.}}{C^{4}H^{4}Cl^{2}} = C^{4}H^{4}O^{2} + 2HCl - H^{2}O^{2},$$

$$\underset{\text{Aldéhyde monochlorhydrique.}}{C^{4}H^{3}Cl} = C^{4}H^{4}O^{2} + HCl - H^{2}O^{2}.$$

Ces deux composés se forment par des méthodes indirectes, à savoir :

Le premier, par l'action du perchlorure de phosphore, équivalente à celle de l'hydracide naissant (3) :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + PCl^{5} = C^{4}H^{4}Cl^{2} + PO^{2}Cl^{3}.$$

Le second, par l'action de l'oxychlorure carbonique (4),

(1) ENGELHARDT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 360; 1848.— STÄDELER, même Recueil, t. LXIX, p. 333; 1849.

(2) CHIOZZA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 439; 1853.

(3) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 333; 1848. — LIMPRICHT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 80; 1857.— GEUTHER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 321; 1858. — WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 104; 1858.

(4) HARNITZ-HARNITZKI, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 649; 1859.

lequel équivaut également, dans ce cas particulier, à l'hydracide naissant :

$$C^4H^4O^2 + C^2Cl^2O^2 = C^4H^3Cl + C^2O^4 + HCl.$$

Il existe en outre un troisième composé, C^4H^4ClO, formé par l'action directe de l'hydracide (1) :

$$C^4H^4O^2 + HCl = C^4H^4ClO + HO,$$

et qui semble être un hydrate du premier composé :

$$C^4H^3Cl + HO = C^4H^4ClO.$$

Les deux derniers corps sont décomposés par l'eau seule, tandis que l'aldéhyde dichlorhydrique est beaucoup plus stable et de nature éthérée. Cette substance paraît identique avec l'éther chlorhydrique chloré (2); elle est métamère avec le chlorure d'éthylène. Décomposés par la potasse alcoolique, ces deux métamères produisent un seul et même dérivé, l'éthylène monochloré, C^4H^3Cl, métamère lui-même avec l'aldéhyde monochlorhydrique (3) :

$$C^4H^4Cl^2 + KO = C^4H^3Cl + KCl + HO.$$

C'est ici le lieu de signaler certains composés formés en vertu de l'union simultanée de l'acide chlorhydrique et d'un autre acide avec l'aldéhyde :

$$C^8H^7ClO^4 = C^4H^4O^2 + HCl + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Aldéhyde acétochlorhydrique (4).

Les divers dérivés chlorhydriques des aldéhydes paraissent aptes à reproduire l'aldéhyde générateur sous l'influence de l'eau ou des oxydes métalliques. Ce fait a été surtout constaté avec certitude sur le benzylal dichlorhydrique. En effet, ce corps, traité par un sel d'argent, produit une combinaison d'aldéhyde et d'oxacide anhydre, laquelle se sépare aisément dans ses composants (5).

(1) Lieben, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 662; 1858.
(2) Beilstein, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 134; 1859.
(3) Limpricht, *loco citato*. — Wurtz et Frapolli, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 418; 1858.
(4) Maxwell Simpson, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 874; 1858.
(5) Limpricht et Wicke, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CII, p. 356; 1857.

4. *Acides sulfhydrique, sélénhydrique, etc.* — L'acide sulfhydrique déplace les éléments de l'eau contenus dans les aldéhydes et forme des composés dans lesquels tout l'oxygène est remplacé par du soufre; tels sont l'aldéhyde disulfhydrique, $C^4H^4S^2$, et le benzylal disulfhydrique, $C^{14}H^6S^2$:

$$\underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + H^2S^2 - H^2O^2 = \underset{\text{Benzylal disulfhydrique.}}{C^{14}H^6S^2}.$$

Ce dernier corps, oxydé par l'acide nitrique, peut reproduire l'aldéhyde benzoïque. On n'a point cherché à obtenir une régénération analogue avec les autres combinaisons sulfhydriques des aldéhydes.

5. *Acides sulfurique et nitrique.* — L'acide sulfurique anhydre s'unit directement aux aldéhydes et notamment à l'aldéhyde benzoïque en formant des acides complexes encore peu étudiés. On ne sait pas s'ils sont aptes à régénérer l'aldéhyde primitif.

L'acide nitrique forme avec certains aldéhydes, et notamment avec l'aldéhyde benzoïque, un composé nitré :

$$\underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + AzO^5, HO - H^2O^2 = \underset{\text{Benzylal nitré.}}{C^{14}H^5(AzO^4)O^2}.$$

Ce dérivé présente les propriétés fondamentales de l'aldéhyde primitif : il forme en s'oxydant de l'acide benzoïque nitré, $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$; il peut échanger son oxygène contre du soufre en produisant un dérivé disulfhydrique $C^{14}H^5(AzO^4)S^2$, etc.

On n'a point cherché à revenir de ce dérivé nitré à l'aldéhyde primitif.

6. *Acide cyanhydrique.*— L'acide cyanhydrique s'unit directement aux aldéhydes, tantôt avec fixation des éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Lactamine (1).}}{C^6H^7AzO^4},$$

$$\underset{\text{Valéral.}}{C^{10}H^{10}O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Leucine (2).}}{C^{12}H^{13}AzO^4},$$

(1) Synonyme : alanine. STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27; 1850.

(2) LIMPRICHT, même Recueil, t. XCIV, p. 243; 1855.

tantôt sans fixation de ces mêmes éléments :

$$\underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + C^2AzH = \underset{\text{Benzylal cyanhydrique (1).}}{C^{14}H^6O^2, C^2AzH,}$$

tantôt enfin avec élimination des éléments de l'eau et conformément à des rapports plus compliqués que les précédents (2) :

$$3\,C^{14}H^6O^2 + 2\,C^2AzH - H^2O^2 = C^{46}H^{18}Az^2O^4.$$

Les composés cyanhydriques formés par les aldéhydes sont d'une grande importance au point de vue synthétique. C'est ce qu'il est facile de comprendre par l'étude des deux composés de ce genre cités tout d'abord ; car la leucine est un principe immédiat de l'organisation animale, et la formation de la lactamine conduit à la synthèse de l'acide lactique.

Ces divers composés cyanhydriques sont aptes à reproduire l'aldéhyde primitif; en effet, le premier peut régénérer l'aldéhyde après avoir été changé d'abord en acide lactique ; le second régénère l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de la chaleur ou des alcalis; enfin le dernier le reproduit sous l'influence de la potasse.

§ 4.

Combinaisons des aldéhydes avec les alcools et les autres aldéhydes.

1. Un aldéhyde peut se combiner à 2 équivalents d'alcool avec séparation de 2 équivalents d'eau, d'où résulte un composé éthéré analogue aux combinaisons des aldéhydes et des acides :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Aldéhyde diéthylique (3).}}{C^{12}H^{14}O^4.}$$

Ce composé se forme :

---

(1) Völckel, dans l'*Annuaire* de Berzelius présenté en 1845, traduction française, p. 372.

(2) Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 186 ; 1840.

(3) Synonyme : acétal.

1°. En faisant agir sur les aldéhydes dichlorhydriques les alcools sodés (1) :

$$\underset{\text{Benzylal dichlorhydrique.}}{C^{14}H^{6}Cl^{2}} + 2\underset{\text{Alcool sodé.}}{C^{4}H^{5}NaO^{2}} = \underset{\text{Benzylal diéthylique}}{C^{22}H^{16}O^{4}} + 2NaCl,$$

ou par toute autre méthode fondée sur une réaction analogue.

2°. En oxydant avec ménagement les alcools (2). Ce procédé repose au fond, comme les précédents, sur les propriétés des corps pris à l'état naissant, car l'alcool oxydé tend à produire de l'aldéhyde.

Les combinaisons formées entre les aldéhydes et les alcools à équivalents égaux sont encore inconnues, malgré diverses tentatives faites pour les préparer. La plupart des chimistes assimilent les acétones à ces combinaisons, mais sans preuves suffisantes.

On peut encore obtenir des composés mixtes, formés par l'union d'un aldéhyde et de deux alcools différents :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}} + \underset{\text{Alcool éthylique.}}{C^{4}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^{2}H^{4}O^{2}} - H^{2}O^{2} = \underset{\text{Aldéhyde méthyléthylique (3).}}{C^{10}H^{12}O^{4}},$$

ou même par l'union d'un aldéhyde avec un alcool et un acide simultanément :

$$\underset{\text{Aldéhyde éthylchlorhydrique (4).}}{C^{8}H^{9}ClO^{2}} = C^{4}H^{4}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} + HCl - H^{2}O^{2}.$$

Les réactions inverses, celles qui consistent à revenir des composés éthérés des aldéhydes aux aldéhydes eux-mêmes, sont sans doute faciles. Déjà l'on a observé que l'aldéhyde diéthylique, chauffée avec l'acide acétique, produit de l'éther acétique et de l'aldéhyde (5) :

$$\underset{\text{Aldéhyde diéthylique.}}{C^{12}H^{14}O^{4}} + 2\underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}} = 2\underset{\text{Éther acétique.}}{C^{8}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}} + H^{2}O^{2}.$$

---

(1) LIMPRICHT et WICKE, *loco citato*. — WURTZ et FRAPOLLI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 145; 1859.

(2) STAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 146; 1847. Le composé désigné sous le nom de méthylal, $C^6H^8O^4$ (MALAGUTI, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 390; 1839), est probablement un éther diméthylique d'un méthylaldéhyde, $C^2H^2O^2$, encore inconnu.

(3) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 370; 1856.

(4) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 147; 1859.

(5) BEILSTEIN, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 1121; 1859.

2. Les aldéhydes peuvent se combiner deux à deux, en formant un composé doué comme ses générateurs des propriétés des aldéhydes.

On connaît un composé de ce genre, lequel est d'une grande importance : c'est l'aldéhyde cinnamique, formé par la combinaison des aldéhydes éthylique et benzoïque (1) :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Aldéhyde éthylique.}}{C^4H^4O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^{18}H^8O^2}.$$

Cet aldéhyde, oxydé convenablement, peut reproduire l'aldéhyde benzoïque, l'acide benzoïque et l'acide acétique. De ces acides on sait d'ailleurs revenir aux aldéhydes primitifs.

§ 5.

Combinaisons des aldéhydes avec l'ammoniaque.

1. Les aldéhydes se combinent avec l'ammoniaque suivant plusieurs rapports fondamentaux, variables d'ailleurs avec la nature propre de chaque groupe d'aldéhyde.

L'aldéhyde éthylique et ses homologues s'unissent avec l'ammoniaque à équivalents égaux et forment deux combinaisons.

L'une renferme intégralement les éléments des deux générateurs, c'est l'aldéhyde-ammoniaque : $C^4H^4O^2, AzH^3$. On l'obtient directement; elle reproduit l'aldéhyde sous l'influence des acides.

Dans l'autre combinaison, les éléments de l'eau se sont éliminés :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + AzH^3 - H^2O^2 = \underset{\text{Acétylammine.}}{C^4H^5Az}.$$

Cette combinaison se forme par voie indirecte ; oxydée, elle reproduit l'aldéhyde générateur (2).

On peut en rapprocher un composé d'aniline et d'aldéhyde benzoïque :

$$\underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} - H^2O^2 = \underset{\text{Benzylal anilidé (3).}}{C^{26}H^{11}Az}.$$

(1) Chiozza, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222; 1856.

(2) Natanson, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 291 ; 1856.

(3) Laurent et Gerhardt, dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt, t. III, p. 181.

2. L'aldéhyde benzoïque et ses analogues s'unissent en général à l'ammoniaque, suivant des rapports plus divers et plus compliqués. En effet :

1°. On vient de citer un composé d'aldéhyde benzoïque et d'aniline formé à équivalents égaux.

2°. On connaît un autre composé formé par la réaction de 2 équivalents d'aldéhyde benzoïque sur 1 équivalent d'ammoniaque, avec séparation de 2 équivalents d'eau (1) :

$$2\ C^{14}H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2 = C^{28}H^{13}AzO^2.$$

La potasse alcoolique décompose ce corps en reproduisant les générateurs.

3°. Mais le composé le plus important est celui dans lequel 3 équivalents d'aldéhyde benzoïque s'unissent à 2 équivalents d'ammoniaque en perdant tout leur oxygène à l'état d'eau : il se forme ainsi un corps appelé *hydrobenzamide* (2) :

$$C^{42}H^{18}Az^2 = 3\,C^{14}H^6O^2 + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2.$$

Ce corps est susceptible de se changer, dans certaines conditions, en un alcali isomère, l'*amarine*.

L'hydrobenzamide est décomposé par l'acide chlorhydrique avec régénération d'ammoniaque et d'aldéhyde benzoïque.

3. Voici encore quelques dérivés ammoniacaux des aldéhydes, à savoir :

1°. Un composé alcalin dérivé de 4 équivalents d'aldéhyde et formé par déshydratation (3) :

$$C^{16}H^{13}AzO^2 = 4\,C^4H^4O^2 + AzH^3 - 6\,HO.$$

C'est l'hydrate d'une base du quatrième ordre, $C^{16}H^{12}AzO,HO$, dans laquelle l'aldéhyde joue le même rôle que l'alcool dans l'oxyde de tétréthylammonium.

2°. Un alcali sulfuré dérivé de 3 équivalents d'aldéhyde, la thialdine (4) :

$$C^{12}H^{13}AzS^4 = 3\,C^4H^4O^2 + AzH^3 + 4\,HS - 6\,HO,$$

(1) ROBSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 122 ; 1852.
(2) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 23 ; 1836.
(3) HEINTZ et WISLICENUS, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXXV, 228 ; 1859.
(4) WÖHLER et LIEBIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 1 ; 1847.

Ce corps est apte à produire de l'ammoniaque et de l'acide acétique sous l'influence des sels d'argent.

Divers composés peuvent être formés :

3°. Par l'union simultanée d'un aldéhyde, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

4°. Par la combinaison d'un aldéhyde et de l'acide cyanique (avec élimination d'acide carbonique).

5°. Par la combinaison simultanée d'un aldéhyde, de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, à équivalents égaux :

$$C^{14}H^6O^2 + AzH^3 + C^2S^4 = C^{16}H^5AzS^2 + H^2O^2 + H^2S^2 \text{ (1)}.$$

Ce corps peut être regardé comme un aldéhyde sulfocyanique, formé dans les rapports normaux :

$$C^{16}H^5AzS^2 = \underset{\text{Benzylal.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Acide sulfocyanique.}}{C^2HAzS^2} - H^2O^2.$$

Et il se dédouble en effet conformément à cette équation.

6°. Par la combinaison simultanée des trois composants précédents, le sulfure de carbone entrant en proportion moitié moindre :

$$2C^4H^4O^2 + 2AzH^3 + C^2S^4 = C^{10}H^{10}Az^2S^4 + 2H^2O^2.$$

Ce corps est une sorte d'urée aldéhydique sulfurée (2).

Ces divers composés reproduisent en général les aldéhydes primitifs sous l'influence des acides ou des alcalis.

§ 6.

Combinaisons des aldéhydes avec les bases et avec diverses autres substances.

1. Les aldéhydes, corps doués de propriétés intermédiaires entre les alcools et les acides, s'unissent à la façon de ces derniers avec certaines bases, et notamment avec la potasse et l'oxyde d'argent. Le composé potassique s'obtient par l'action du potassium :

$$\underset{\text{Valéral.}}{C^{10}H^{10}O^2} + K = \underset{\text{Valéral potassé.}}{C^{10}H^9KO^2} + H.$$

(1) QUADRAT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 13 ; 1849.

(2) Synonyme : carbothialdine. WÖHLER et LIEBIG, *loco citato*.

2. Les aldéhydes peuvent encore s'unir avec une multitude d'autres composés; mais l'étude de ces composés ne donne lieu jusqu'ici à aucun résultat général, à l'exception des combinaisons formées avec les bisulfites alcalins.

Ces dernières combinaisons s'obtiennent directement; ce sont des corps définis et cristallisables qu'il suffit de traiter par un acide pour régénérer l'aldéhyde (1).

§ 7.

Dérivés des aldéhydes par oxydation, réduction, chloruration, déshydratation, etc.

1. L'oxydation des aldéhydes les change d'abord dans les acides correspondants :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}}.$$

C'est l'une de leurs propriétés fondamentales. Cette facile oxydabilité des aldéhydes joue un grand rôle dans l'application de ces corps à de nouvelles formations synthétiques.

On a vu ailleurs (2) comment on peut revenir des acides aux aldéhydes générateurs.

2. On a vu également comment certains aldéhydes, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, éprouvent une réduction partielle et fournissent l'alcool correspondant :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^{14}H^{6}O^{2}} + KO + HO = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}}.$$

Cette réduction peut même aller jusqu'à la formation de carbures d'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène remplace l'oxygène de l'aldéhyde (3) :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3C^{14}H^{6}O^{2}} + 2KO = \underset{\text{Benzoène.}}{C^{14}H^{8}} + \underset{\text{Benzoate.}}{2C^{14}H^{5}KO^{4}}.$$

(1) Redtenbacher, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 40; 1848. — Bertagnini, même Recueil, t. LXXXV, p. 179; 1853.

(2) P. 271.

(3) Cannizzarro, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 252; 1854.

De ces carbures on peut revenir d'abord aux alcools par l'intermédiaire des éthers chlorhydriques (1), puis des alcools aux aldéhydes primitifs par une simple oxydation.

3. Le chlore agissant sur les aldéhydes déplace successivement l'hydrogène et s'y substitue :

Aldéhyde ordinaire...........	$C^4H^4O^2$,
Aldéhyde chloré	$C^4H^3ClO^2$,
Aldéhyde bichloré............	$C^4H^2Cl^2O^2$,
Aldéhyde perchloré (2)........	$C^4Cl^4O^2$.

Les composés ainsi obtenus ne sont point neutres comme les dérivés chlorés des carbures d'hydrogène; mais ce sont de véritables chlorures acides, analogues aux oxychlorures minéraux et aptes à se décomposer de même au contact de l'eau ou des alcalis. Par suite de cette décomposition, ils perdent de l'acide chlorhydrique et ils forment un acide :

$$\underset{\text{Aldéhyde monochloré ou chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Aldéhyde bichloré.}}{C^4H^2Cl^2O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide acétique chloré}}{C^4H^3ClO^4} + HCl,$$

$$\underset{\text{Aldéhyde bichloré.}}{C^4H^2Cl^2O^2} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6} + 2HCl,$$

$$\underset{\text{Aldéhyde perchloré.}}{C^4Cl^4O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide acétique trichloré.}}{C^4HCl^3O^4} + HCl.$$

On remarquera que les composés perchlorés fournissent, comme premier terme de la réaction, un acide également chloruré, mais renfermant en moins 1 équivalent de chlore.

L'ammoniaque change ces chlorures acides en amides de l'acide correspondant, l'alcool en éthers de ce même acide, etc.

Les dérivés chlorés d'un aldéhyde sont aptes à le régénérer. Ce retour peut avoir lieu, soit en opérant directement sur le chlorure acide, soit en le changeant d'abord dans un acide exempt de chlore.

---

(1) *Voir* p. 226.

(2) Le chloral $C^4HCl^3O^2$, regardé pendant longtemps comme de l'aldéhyde trichloré, s'éloigne de cette série par ses propriétés.

Le premier procédé a été indiqué plus haut (1), il s'applique seulement au dérivé monochloré.

Quant au second procédé, voici son application à ce même dérivé : le chlorure acétique ou aldéhyde monochloré, $C^4H^3ClO^2$, est changé en acide acétique, $C^4H^4O^4$, par l'action de l'eau ou des alcalis ; puis on métamorphose cet acide en aldéhyde, $C^4H^4O^2$, en le distillant avec un formiate.

Quant aux aldéhydes bichloré, trichloré, quadrichloré, on les transforme d'abord en acides acétique monochloré, bichloré, trichloré, par l'action de l'eau ou des alcalis, puis on traite ces acides chlorurés par l'hydrogène naissant ; on remonte ainsi à l'acide acétique et par suite à l'aldéhyde.

4. On n'a obtenu jusqu'ici que fort peu de corps dérivés des aldéhydes par déshydratation.

Cependant l'aldéhyde caprique................ $C^{20}H^{20}O^2$
peut former le carbure (2)..................... $C^{20}H^{18}$
et l'aldéhyde campholique (camphre)............ $C^{20}H^{16}O^2$
forme le carbure (3)........................... $C^{20}H^{14}$

On n'a pas cherché à revenir de ces carbures aux aldéhydes.

5. A côté des dérivés par déshydratation figurent quelques dérivés acides fournis par l'hydratation des aldéhydes.

Ainsi l'aldéhyde campholique fixe 2 équivalents d'eau et se change en acide campholique (4) :

$$\underset{\text{Aldéhyde campholique.}}{C^{20}H^{16}O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide campholique.}}{C^{20}H^{18}O^4}.$$

On n'est point revenu de cet acide à l'aldéhyde générateur.

6. Les dérivés pyrogénés des aldéhydes sont également peu connus. On sait seulement que l'aldéhyde benzoïque se décompose par la chaleur en benzine et oxyde de carbone :

$$C^{14}H^6O^2 = C^{12}H^6 + C^2O^2,$$

circonstance qui établit entre la benzine et cet aldéhyde un lien analytique essentiel.

---

(1) *Voir* p. 271.

(2) Menthène. WALTER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 87 ; 1839.

(3) DUMAS et PELIGOT, *Comptes rendus*, t. IV, p. 496 ; 1837. Gerhardt identifie ce carbure avec le cymène, mais sans preuves suffisantes.

(4) DELALANDE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 120 ; 1841.

Les dérivés sulfurés des aldéhydes, décomposés par la chaleur, donnent lieu à la formation de produits très-compliqués.

Ainsi, avec la thialdine, on a signalé la formation de la quinoléine, $C^{18}H^{7}Az$ (1); avec le benzylal disulfhydrique (2) on a formé le stilbène, $C^{28}H^{12}$, le thionessale, $C^{52}H^{18}S^{2}$, etc. Mais la filiation précise de tous ces corps et leurs relations avec les autres composés sont encore à peu près inconnues.

§ 8.

Dérivés par condensation moléculaire.

L'une des propriétés les plus frappantes des aldéhydes et de leurs dérivés réside dans leur aptitude à affecter des états isomériques multiples. Parmi ces isomères, les uns conservent le même équivalent que l'aldéhyde primitif, tandis que les autres sont plus condensés et constituent des composés polymériques.

Ces polymères peuvent fréquemment donner naissance à des dérivés spéciaux dont la formule renferme un nombre d'équivalents de carbone supérieur au nombre contenu dans celle de l'aldéhyde primitif. Mais on ne sait pas encore si ces composés permettent vraiment de passer à des corps compris dans d'autres séries déjà connues et dont l'équivalent en carbone est plus élevé que celui de l'aldéhyde, ou bien si, par leur destruction, on retombe d'une manière nécessaire sur les aldéhydes générateurs ou sur les produits simples de leur décomposition.

Sans insister sur ces faits, qui seront réunis et discutés dans le Livre IV, on rappellera seulement ici quelques-uns des plus saillants, pour ne point laisser incomplète l'histoire générale des aldéhydes.

Telle est la formation des dérivés ammoniacaux des aldéhydes, produits par l'union de 3 équivalents de ces aldéhydes

---

(1) Wöhler et Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 5; 1847. Cette formation de quinoléine n'a point été vérifiée par l'analyse du produit.

(2) Laurent; 1844, cité dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt, t. III, p. 186.

concourant à produire un composé unique (thialdine, hydrobenzamide et amarine).

De même la benzoïne, $C^{28} H^{12} O^4 = 2 C^{14} H^6 O^2$, dérivé polymère de l'aldéhyde benzoïque, produit des dérivés renfermant, comme elle, 28 équivalents de carbone (1), tels que le benzyle, $C^{28} H^{10} H^4$, l'acide benzylique, $C^{28} H^{12} O^6$ (2), les dérivés de ces corps, etc.

Ainsi encore le composé $C^{14} H^6 S^2$, formé par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'aldéhyde benzoïque, lorsqu'on le détruit par la chaleur, forme des dérivés plus compliqués que lui, le stilbène, $C^{28} H^{12}$, par exemple. Le stilbène présente la composition du carbure, $C^{14} H^6$, qui prendrait naissance par la déshydratation de l'alcool benzylique ou par la désoxydation de l'aldéhyde correspondant; mais le stilbène est deux fois aussi condensé et il conserve son équivalent en carbone dans la formation de divers dérivés chlorés, $C^{28} H^{12} Cl^2$, $C^{28} H^{11} Cl$, etc., et d'un acide nitré, $C^{28} H^9 (AzO^4) O^8$. Cependant, oxydé par l'acide chromique, il reproduit l'aldéhyde benzoïque générateur.

§ 9.

En terminant l'histoire des aldéhydes, on croit utile de rappeler encore une fois que ces corps servent d'intermédiaires dans la formation artificielle et dans la synthèse de divers principes immédiats naturels. Voici la liste de quelques-uns de ces principes :

L'acide benzoïque, principe contenu dans le benjoin ou suc épaissi du *Styrax benzoin*, dans le castoréum, dans l'urine putréfiée des herbivores, etc., peut être formé avec l'aldéhyde benzoïque, soit qu'on ait extrait cet aldéhyde des amandes amères (3), soit qu'on l'ait obtenu artificiellement.

---

(1) LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série t. LIX, p. 402; 1835.— LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 270, édition française; 1841.

(2) On pourrait regarder cet acide comme une combinaison d'aldéhyde et d'acide benzoïque, analogue à l'acide benzylaloformique et à l'acide lactique,

$$C^{28} H^{12} O^6 = C^{14} H^6 O^2 + C^{14} H^6 O^4,$$

mais la synthèse directe serait nécessaire pour établir cette opinion.

(3) STANGE, *Jahresb. von Berzelius für* 1823, t. IV, p. 198, édition allemande.

L'aldéhyde ordinaire joue parfois un rôle transitoire (1) dans l'oxydation qui transforme l'alcool du vin en vinaigre, c'est-à-dire en un liquide chargé d'acide acétique.

L'acide caprique, lequel se trouve dans le beurre, combiné avec la glycérine, et l'acide pélargonique, lequel existe dans les feuilles du *Pelargonium rosa*, peuvent être préparés avec l'aldéhyde caprique contenu dans l'essence de rue (2).

L'aldéhyde cinnamique, soit qu'on l'ait extrait de l'essence de cannelle, soit qu'on l'ait obtenu artificiellement, sert à former l'acide cinnamique (3), l'un des principes immédiats du styrax liquide, suc du *liquidambar oriental*, du baume de Tolu, suc du *Myrospermum toluiferum*, et du baume du Pérou, suc de divers *Myrospermum*.

L'aldéhyde campholique ou camphre ordinaire, produit par le *Laurus camphora*, sert à former l'alcool campholique ou *camphre de Bornéo* (4), principe sécrété par le *Dryobalanops camphora*.

Et ces synthèses ne sont pas les seules que l'on puisse réaliser avec les aldéhydes. En effet, avec l'aldéhyde ordinaire et l'acide formique on forme l'acide lactique, l'un des principes immédiats de l'organisation animale (5); avec le même aldéhyde et l'aldéhyde benzoïque on forme l'aldéhyde cinnamique (6); avec l'aldéhyde benzoïque et l'acide acétique on forme l'acide cinnamique (7).

Avec l'aldéhyde valérique et l'acide cyanhydrique on prépare la leucine (8), principe alcalin contenu dans les tissus animaux.

Etc.

---

(1) Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 327; 1835.

(2) Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 107; 1848.

(3) Dumas et Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII, p. 305; 1834.

(4) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 79; 1859.

(5) Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 27; 1850.

(6) Chiozza, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 222; 1856.

(7) Bertagnini, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 376; 1857.

(8) Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 243; 1855.

§ 10.

Acétones et principes pyrogénés divers.

Dans la distillation des sels des acides organiques qui renferment 4 équivalents d'oxygène, prennent naissance un grand nombre de composés oxygénés particuliers; tous ces corps sont neutres, et leur formule est liée à celle de l'acide décomposé, par une relation plus ou moins régulière. Parmi ces composés, deux groupes se distinguent surtout par la simplicité de cette relation. Les principes compris dans ces deux groupes sont isomères avec les aldéhydes $C^{2n}H^{2p}O^2$, et les rappellent par la plupart de leurs propriétés. A chaque acide répond, ou peut répondre, un corps de l'un de ces deux groupes, à savoir un acétone et un isomère de l'aldéhyde générateur de l'acide.

I. *Acétones.*

Acides.........	$C^{2n}H^{2p}O^4$
Acétones.......	$C^{2n-1}H^{2p-1}O$ ou $C^{4n-2}H^{4p-2}O^2$

1. Les acétones dérivent des acides à 4 équivalents d'oxygène, par élimination d'eau et d'acide carbonique.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - CO^2 - HO = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^3O.}$$

Les acétones occupent, à l'état gazeux, la moitié du volume de l'acide qui les a formés.

On double leurs formules, afin de les ramener à contenir un nombre pair d'équivalents de carbone, à l'instar de tous les composés organiques connus; les acétones se trouvent ainsi répondre à 4 volumes de vapeur.

Les acétones sont métamères avec les aldéhydes, et jouissent de plusieurs de leurs propriétés caractéristiques; leur constitution véritable est encore imparfaitement connue. Jusqu'à ce jour, elle a été l'objet d'un grand nombre de discussions et de conjectures.

Après avoir assimilé pendant longtemps l'acétone à un alcool, la plupart des chimistes regardent maintenant ce corps et

ses analogues comme les éthers des aldéhydes (1) : ils seraient formés par la combinaison de l'aldéhyde correspondant à l'acide décomposé et d'un alcool de la même série, mais renfermant en moins les éléments de C^2H^2 :

$$\underset{\text{Butyrone.}}{C^{14}H^{14}O^2} = \underset{\text{Aldéhyde butyrique.}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{Alcool propylique.}}{C^6H^8O^2} - H^2O^2 \ (2).$$

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} - H^2O^2.$$

Mais cette opinion ne repose jusqu'ici sur aucune expérience démonstrative, soit analytique, soit synthétique; elle s'accorde peu d'ailleurs avec le point d'ébullition de l'acétone, corps moins volatil que l'aldéhyde. En effet, si l'acétone était l'éther méthylique de l'aldéhyde, il devrait être beaucoup plus volatil, d'après les relations qui existent d'ordinaire entre le point d'ébullition d'un composé et celui de son éther méthylique (3).

On proposera ici une conjecture nouvelle qui semble préférable, en regardant l'acétone comme une combinaison d'acide acétique et de formène :

$$C^6H^6O^2 = C^2H^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Cette combinaison serait plus stable que les éthers et analogue au benzinosulfuride. On a déjà développé cette opinion (4).

2. Les acétones se produisent dans la décomposition des sels calcaires formés par les acides à 4 équivalents d'oxygène.

Aucun acétone n'a été rencontré parmi les produits naturels; mais l'acétone ordinaire présente vis-à-vis d'un principe végétal, l'acide citrique, des liens analytiques très-dignes d'intérêt (5); en effet l'acétone se produit aux dépens de cet acide sous l'influence de la chaleur et sous l'influence des agents d'oxydation, c'est-à-dire dans les mêmes conditions où l'aldéhyde se produit aux dépens de l'acide lactique. Cette observation conduira peut-être à la synthèse de l'acide citrique.

---

(1) *Voir* Chancel, *Comptes rendus*, t. XX, p. 1585 ; 1845.

(2) Ces équations expriment seulement une hypothèse.

(3) *Voir* la Section X de ce Chapitre.

(4) *Voir* p. 236 et 237.

(5) Péan de Saint-Gilles, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 395 ; 1859.

3. Traités par les agents d'oxydation, les acétones reproduisent à la fois l'acide générateur et l'acide qui en diffère par C^2H^2 (1) :

$$C^6H^6O^2 + O^6 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4}.$$
Acetone.

4. Les dérivés des acétones sont analogues à ceux des aldéhydes, à l'exception de ceux qui résultent d'une oxydation. Voici quelques détails sur les dérivés de l'acétone éthylique, qui a été plus spécialement étudié.

1°. De même que l'aldéhyde, l'acétone s'unit à l'acide formique, par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique ; il forme ainsi l'acide acétonique, $C^8H^8O^6$ (2), analogue à l'acide lactique, $C^6H^6O^6$:

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide acétonique.}}{C^8H^8O^6}.$$

Cet acide acétonique, traité par la potasse fondue, peut régénérer l'acétone.

2°. L'acétone forme deux composés chlorhydriques, semblables aux dérivés de l'aldéhyde (3) :

$$\underset{\text{Acétone dichlorhydrique.}}{C^6H^6Cl^2} = C^6H^6O^2 + 2HCl - H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Acétone monochlorhydrique.}}{C^6H^5Cl} = C^6H^6O^2 + HCl - H^2O^2.$$

L'acétone monochlorhydrique s'unit au brome à la façon de son isomère, le propylène monochloré, et forme un composé métamère ou identique avec le bromure de propylène chloré, $C^6H^5ClBr^2$ (4).

---

(1) M. Städeler pense avoir obtenu de l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, avec l'acétone, mais il n'a pu le produire qu'en proportion trop faible pour vérifier cette formation par des preuves analytiques. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 287 ; 1859.

(2) Städeler, dans *Jahresb. von Liebig* für 1853, p. 400.

(3) Kane, cité plus bas ; Friedel, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 1013 ; 1857.

(4) Friedel, *Bulletin de la Société chimique*, p. 26 ; mars 1859.

L'identité de ces corps avec les dérivés du propylène aurait besoin d'être démontrée par des métamorphoses directes.

Sur la production du propylène, C^6H^6, aux dépens de l'acétone, *voir* Livre I, p. 61.

de l'état naissant : il suffit de distiller ensemble les sels de deux acides différents mélangés à équivalents égaux (1) :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acétovalérone.}}{C^{12}H^{12}O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^{10}H^{10}O^4} - C^2O^4 - H^2O^2, \\ \underset{\text{Acétovalérone.}}{C^{12}H^{12}O^2} = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^3O}, \quad \underset{\text{Valérone.}}{C^9H^9O}. \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acétobenzone}}{C^{16}H^8O^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} - C^2O^4 - H^2O^2, \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^8O^2} = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^3O}, \quad \underset{\text{Benzone.}}{C^{13}H^5O}. \end{array}\right.$$

Ces acétones mixtes peuvent être regardés comme formés par l'union intime de l'acide carbonique avec des carbures d'hydrogène, au même titre que l'acétone ordinaire (*voir* p. 237). Ce sont les analogues des éthers obtenus par l'union d'un acide bibasique avec deux alcools différents:

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} = \underset{\text{Formène.}}{2C^2H^4} + C^2O^4, H^2O^2 - 2H^2O^2, \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^8O^2} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + C^2O^4, H^2O^2 - 2H^2O^2. \end{array}\right.$$

On peut encore comparer les acétones mixtes aux éthers des acides monobasiques :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^8O^2} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} - H^2O^2. \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^8O^2} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2. \end{array}\right.$$

A ce point de vue, la préparation des acétones mixtes offre un grand intérêt, car elle fournit une méthode générale pour combiner avec les acides monobasiques les carbures analogues au formène et à la benzine.

Toutefois, les acétones mixtes se distinguent des éthers parce

---

(1) WILLIAMSON, *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. IV, p. 238; 1851.—FRIEDEL, *loco citato*.

Dans l'interprétation de ces résultats, on a confondu jusqu'ici deux idées très-différentes en identifiant la combinaison de deux acétones à la combinaison d'un acétone avec un alcool. En d'autres termes, on a confondu un acétone mixte avec un éther d'acétone. Les deux composés sont métamères, mais leur identité est peu probable, car ils ont des générateurs très-différents.

qu'ils ne reproduisent point, sous la seule influence des agents d'hydratation, les corps qui les ont formés. Mais il est probable que les acétones mixtes, oxydés convenablement, régénéreront les acides qui leur ont donné naissance.

II. *Isomères pyrogénés des aldéhydes.*

A côté de la série des aldéhydes dérivés des alcools, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, et des acides, $C^{2n}H^{2n}O^4$, viennent se grouper des composés isomériques obtenus dans la distillation des sels de chaux de ces mêmes acides (1), et renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que l'acide générateur. Ces corps sont analogues aux aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés; ils s'en distinguent par quelques autres.

On citera comme type de ces composés celui qui prend naissance aux dépens du butyrate de chaux; c'est le mieux étudié. Ce corps, représenté par la formule $C^8H^8O^2$, est isomère avec l'aldéhyde butyrique.

Son union avec l'acide chlorhydrique naissant produit le composé C^8H^7Cl, analogue à un aldéhyde monochlorhydrique :

$$C^8H^8O^2 + HCl - H^2O^2 = C^8H^7Cl.$$

Il ne se combine pas avec l'ammoniaque.

Oxydé, il forme de l'acide butyrique, de même que l'aldéhyde isomère.

Traité par le chlore, il produit les dérivés suivants, $C^8H^7ClO^2$, $C^8H^6Cl^2O^2$, etc. Le premier de ces dérivés, représenté par la formule $C^8H^7ClO^2$, est tout à fait distinct de son isomère, le butyral chloré (chlorure butyrique), car il n'est décomposé ni par l'eau ni par l'ammoniaque, etc.

Avec l'aldéhyde butyrique véritable, on peut former son isomère pyrogéné en produisant d'abord l'acide butyrique, puis en distillant le butyrate de chaux. Mais on n'a pas vérifié si ce corps pyrogéné peut réciproquement être changé dans l'aldéhyde butyrique véritable. La chose est très-probable, car il

---

(1) CHANCEL, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 115 et 348; 1845. A l'origine, le dérivé butyrique pyrogéné avait été désigné sous le nom de butyral et confondu avec l'aldéhyde butyrique véritable.

de l'état naissant : il suffit de distiller ensemble les sels de deux acides différents mélangés à équivalents égaux (1) :

$$\begin{cases} \underset{\text{Acétovalérone.}}{C^{12}H^{12}O^{2}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}} + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^{10}H^{10}O^{4}} - C^{2}O^{4} - H^{2}O^{2}, \\ \underset{\text{Acétovalérone.}}{C^{12}H^{12}O^{2}} = \underset{\text{Acétone.}}{C^{3}H^{3}O}, \quad \underset{\text{Valérone.}}{C^{9}H^{9}O}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} \underset{\text{Acétobenzone}}{C^{16}H^{8}O^{2}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}} + \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - C^{2}O^{4} - H^{2}O^{2}, \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^{8}O^{2}} = \underset{\text{Acétone.}}{C^{3}H^{3}O}, \quad \underset{\text{Benzone.}}{C^{13}H^{5}O}. \end{cases}$$

Ces acétones mixtes peuvent être regardés comme formés par l'union intime de l'acide carbonique avec des carbures d'hydrogène, au même titre que l'acétone ordinaire (*voir* p. 237). Ce sont les analogues des éthers obtenus par l'union d'un acide bibasique avec deux alcools différents:

$$\begin{cases} \underset{\text{Acétone.}}{C^{6}H^{6}O^{2}} = \underset{\text{Formène.}}{2\,C^{2}H^{4}} + C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} - 2\,H^{2}O^{2}, \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^{8}O^{2}} = \underset{\text{Formène.}}{C^{2}H^{4}} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} - 2\,H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

On peut encore comparer les acétones mixtes aux éthers des acides monobasiques :

$$\begin{cases} \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^{8}O^{2}} = \underset{\text{Formène.}}{C^{2}H^{4}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^{2}O^{2}. \\ \underset{\text{Acétobenzone.}}{C^{16}H^{8}O^{2}} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^{4}H^{4}O^{4}} - H^{2}O^{2}. \end{cases}$$

A ce point de vue, la préparation des acétones mixtes offre un grand intérêt, car elle fournit une méthode générale pour combiner avec les acides monobasiques les carbures analogues au formène et à la benzine.

Toutefois, les acétones mixtes se distinguent des éthers parce

---

(1) Williamson, *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. IV, p. 238; 1851.—Friedel, *loco citato.*

Dans l'interprétation de ces résultats, on a confondu jusqu'ici deux idées très-différentes en identifiant la combinaison de deux acétones à la combinaison d'un acétone avec un alcool. En d'autres termes, on a confondu un acétone mixte avec un éther d'acétone. Les deux composés sont métamères, mais leur identité est peu probable, car ils ont des générateurs très-différents.

qu'ils ne reproduisent point, sous la seule influence des agents d'hydratation, les corps qui les ont formés. Mais il est probable que les acétones mixtes, oxydés convenablement, régénéreront les acides qui leur ont donné naissance.

II. *Isomères pyrogénés des aldéhydes.*

A côté de la série des aldéhydes dérivés des alcools, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, et des acides, $C^{2n}H^{2n}O^4$, viennent se grouper des composés isomériques obtenus dans la distillation des sels de chaux de ces mêmes acides (1), et renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que l'acide générateur. Ces corps sont analogues aux aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés; ils s'en distinguent par quelques autres.

On citera comme type de ces composés celui qui prend naissance aux dépens du butyrate de chaux; c'est le mieux étudié. Ce corps, représenté par la formule $C^8H^8O^2$, est isomère avec l'aldéhyde butyrique.

Son union avec l'acide chlorhydrique naissant produit le composé C^8H^7Cl, analogue à un aldéhyde monochlorhydrique :

$$C^8H^8O^2 + HCl - H^2O^2 = C^8H^7Cl.$$

Il ne se combine pas avec l'ammoniaque.

Oxydé, il forme de l'acide butyrique, de même que l'aldéhyde isomère.

Traité par le chlore, il produit les dérivés suivants, $C^8H^7ClO^2$, $C^8H^6Cl^2O^2$, etc. Le premier de ces dérivés, représenté par la formule $C^8H^7ClO^2$, est tout à fait distinct de son isomère, le butyral chloré (chlorure butyrique), car il n'est décomposé ni par l'eau ni par l'ammoniaque, etc.

Avec l'aldéhyde butyrique véritable, on peut former son isomère pyrogéné en produisant d'abord l'acide butyrique, puis en distillant le butyrate de chaux. Mais on n'a pas vérifié si ce corps pyrogéné peut réciproquement être changé dans l'aldéhyde butyrique véritable. La chose est très-probable, car il

---

(1) CHANCEL, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 115 et 348; 1845. A l'origine, le dérivé butyrique pyrogéné avait été désigné sous le nom de butyral et confondu avec l'aldéhyde butyrique véritable.

suffirait de préparer avec le corps isomère l'acide butyrique, puis de chercher à transformer cet acide en aldéhyde par les méthodes générales indiquées ci-dessus (p. 271).

SECTION VIII.

ACIDES.

---

§ 1.

Les acides organiques possèdent les mêmes propriétés essentielles que les acides minéraux : ils sont également caractérisés par leur aptitude à s'unir avec les bases en formant des sels.

Une multitude d'acides organiques existent dans la nature; parmi ces corps, les uns ont pu être reproduits au moyen des alcools, des carbures, des aldéhydes, etc., et la formation des autres se ramènera sans doute aux mêmes procédés de synthèse.

Les acides organiques qui ont été préparés artificiellement dérivent en général des alcools par voie d'oxydation :

$$\underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} + O^4 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + O^{10} = \underset{\text{Acide oxalique}}{C^4H^2O^8} + 2H^2O^2.$$

Ils se rangent en plusieurs séries, suivant la proportion d'oxygène qu'ils renferment.

C'est ainsi que l'on distingue les acides hydratés à 4 équivalents d'oxygène .... $C^{2n}H^{2p}O^4$
les acides à 6 équivalents d'oxygène............ $C^{2n}H^{2p}O^6$
les acides à 8 équivalents d'oxygène............. $C^{2n}H^{2p}O^8$
les acides à 10 équivalents d'oxygène............ $C^{2n}H^{2p}O^{10}$
les acides à 12 équivalents d'oxygène............ $C^{2n}H^{2p}O^{12}$
etc., etc.

La capacité de saturation des acides est liée en général avec la proportion d'oxygène qu'ils renferment.

A côté des acides précédents, regardés comme *simples* et dont chacun est produit par la transformation d'un seul composé organique, il existe un ensemble d'*acides conjugués* ou

complexes, formés par la combinaison d'un premier acide, tantôt minéral, tantôt organique, avec un principe organique défini ou avec l'ammoniaque.

Presque tous les acides simples peuvent être considérés, sous certains rapports, comme des acides conjugués. Aussi les lois de la formation de ces acides conjugués, leur capacité de saturation et leurs propriétés générales jettent une vive lumière sur les méthodes synthétiques.

Ces divers acides, tant simples que conjugués, engendrent une multitude de dérivés, à savoir des sels, des acides anhydres, des chlorures acides, des éthers, des amides, des combinaisons nitriques, sulfuriques, des dérivés chlorurés et sulfurés, des dérivés pyrogénés, etc.

On va exposer d'abord la formation des acides simples au moyen des alcools, des carbures, des aldéhydes, etc., et les procédés généraux par lesquels on peut revenir d'un acide à son générateur. Puis on passera en revue les acides à 4, 6, 8, etc., équivalents d'oxygène et leurs principaux dérivés. On terminera par l'examen rapide des acides conjugués.

§ 2.

Formation des acides simples.

Les acides se forment :

1°. Par l'oxydation régulière des alcools, des carbures d'hydrogène, des aldéhydes et des acides moins oxygénés.

2°. Par la combinaison des carbures d'hydrogène ou de leurs dérivés avec les éléments de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

3°. Enfin par la combinaison d'un acide organique avec un autre principe organique, tel qu'un carbure, un aldéhyde, un acide, etc.

Par la première méthode, on forme surtout des composés acides renfermant la même proportion équivalente de carbone que leurs générateurs et tantôt la même proportion d'hydrogène, tantôt 2 équivalents d'hydrogène de moins.

Par la seconde et par la troisième méthode, on forme des composés dans la formule desquels le carbone est supérieur au carbone des générateurs.

I. *Méthodes d'oxydation.*

1°. *Alcools.* — L'alcool ordinaire............... $C^4H^6O^2$
oxydé directement fournit d'abord l'aldéhyde...... $C^4H^4O^2$
puis l'acide acétique.......................... $C^4H^4O^4$
l'acide glycollique........................ $C^4H^4O^6$
l'acide oxyglycollique..................... $C^4H^4O^8$
l'acide oxalique........................... $C^4H^2O^8$

Les autres alcools fournissent des résultats analogues, mais moins étudiés.

2°. *Carbures.* — L'oxydation directe des carbures d'hydrogène ne fournit point en général d'acides renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que leurs générateurs ; mais on peut passer régulièrement d'un carbure aux acides oxygénés correspondants, soit par l'intermédiaire de l'alcool dérivé du carbure, ce qui rentre dans le cas précédent; soit par l'intermédiaire des dérivés chlorurés du même carbure.

Pour atteindre ce dernier résultat, on remplace dans le carbure l'hydrogène par du chlore, puis on élimine le chlore sous forme d'acide chlorhydrique, en remplaçant cet hydracide par les éléments de l'eau. D'où résulte un acide.

C'est ainsi que du formène....... C^2H^4
on passe à l'acide formique......... C^2HO^3,HO
et à l'acide carbonique............. C^2O^4
Pour obtenir le premier acide, on produit d'abord
du formène trichloré (1).................... C^2HCl^3
puis on change ce dernier corps en acide formique (2)................................ C^2HO^3, HO

$$C^2H^4 + Cl^3 - H^3 = C^2HCl^3$$
$$C^2HCl^3 + 4HO - 3HCl = C^2HO^3, HO.$$

De même, du formène............. C^2H^4
on passe au chlorure de carbone.............. C^2Cl^4
et de ce dernier à l'acide carbonique.......... C^2O^4
De même encore, de l'éthylène...... C^4H^4

---

(1) Synonyme : chloroforme.

(2) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 120; 1834. — Même Recueil, 3e série, t. LXXIII, p. 96; 1840.

on passe au sesquichlorure de carbone .... C^4Cl^6
et de ce dernier à l'acide oxalique (1) .... C^4O^6, H^2O^2

On peut combiner cette méthode avec la précédente.

C'est ainsi que le propylène, C^6H^6, fournit l'acide lactique, $C^6H^6O^6$ (2). Voici comment :

On forme d'abord un bromure de propylène.. $C^6H^6Br^2$

$$C^6H^6 + Br^2 = C^6H^6Br^2.$$

On change ce bromure en propylglycol .... $C^6H^8O^4$

$$C^6H^6Br^2 + 2\,H^2O^2 - 2\,HBr = C^6H^8O^4,$$

puis on oxyde le dernier corps, et on obtient l'acide lactique, $C^6H^6O^6$:

$$C^6H^8O^4 + O^2 - H^2 = C^6H^6O^6.$$

3°. *Aldéhydes.* — Les mêmes méthodes permettent de préparer les acides avec les aldéhydes :

Soit directement

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4}.$$

$$\underset{\text{Aldéhyde campholique.}}{C^{20}H^{16}O^2} + O^6 = \underset{\text{Acide camphorique.}}{C^{20}H^{16}O^8}.$$

Soit par l'intermédiaire des composés chlorés (3)

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{14}H^6O^2} + Cl - H = \underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^{14}H^5ClO^2}. \\ \underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^{14}H^5ClO^2} + H^2O^2 - HCl = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4}. \end{array}\right.$$

4°. *Acides.* — Enfin, par l'oxydation directe, ou par le moyen des composés chlorés, ou bien encore par le moyen des composés nitrés, on peut oxyder un acide et le transformer régulièrement dans un autre acide renfermant la même proportion de carbone que l'acide primitif, avec plusieurs équivalents d'oxygène de plus :

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 89 ; 1858.
(2) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 445 ; 1859.
(3) LIEBIG et WÖHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 286 ; 1832.

(*a*) Oxydation directe :

$$C^8H^8O^4 + O^4 - H^2 = C^8H^6O^8.$$

Acide butyrique. Acide succinique (1).

(*b*) Par l'intermédiaire d'un composé nitré :

$$C^4H^4O^4 + Cl - H = C^4H^3ClO^4,$$

Acide acétique. Acide acétique chloré.

$$C^4H^3ClO^4 + H^2O^2 - HCl = C^4H^4O^6$$

Acide acétique chloré. Acide glycollique (2).

(*c*) Par l'intermédiaire d'un composé nitré :

$$C^{14}H^6O^4 + AzO^5, HO - H^2O^2 = C^{14}H^5(AzO^4)O^4,$$

Acide benzoïque. Acide benzoïque nitré.

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + H^2 - O^4 = C^{14}H^7AzO^4,$$

Acide benzoïque nitré. Oxybenzamine (3).

$$C^{14}H^7AzO^4 + H^2O^2 - AzH^3 = C^{14}H^6O^6.$$

Oxybenzamine. Acide oxybenzoïque (4).

5°. *Principes divers.* — Les acides se forment encore par l'oxydation de la plupart des substances organiques :

Ainsi les corps gras oxydés produisent à la fois les acides volatils de la série .... $C^{2n}H^{2n}O^4$
et les acides fixes de la série .... $C^{2n}H^{2n-2}O^8$
les sucres produisent l'acide mucique et l'acide saccharique...................... $C^{12}H^{10}O^{16}$
etc.

Toutes ces formations sont analytiques et moins simples que celles qui résultent de l'oxydation des alcools, des aldéhydes et des acides.

Cependant on peut remarquer la métamorphose régulière des acides gras $C^{2n}H^{2n}O^4$ en acides volatils représentés par des formules semblables, mais moins riches en carbone et en hydrogène.

---

(1) Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XXX, p. 50; 1850.

(2) R. Hofmann et Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 286; 1858.

(3) Synonyme : acide benzamique.

(4) Gerland, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 189; 1854.

Les diverses méthodes qui viennent d'être exposées, générales en principe, présentent de grandes difficultés dans la plupart des applications. Le peu de stabilité, soit des composés organiques primitifs, soit des acides que l'on veut former, entrave la plupart du temps les réactions. Ces difficultés varient avec la grandeur de l'équivalent. Les corps, dont l'équivalent en carbone est peu élevé, ne peuvent s'oxyder au delà d'un certain terme, sans que la proportion absolue d'oxygène devienne excessive et détermine la formation de l'acide carbonique et de divers composés moins carburés que le principe primitif. Si les corps plus carburés sont aptes à s'unir à un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène, sans que la proportion centésimale de cet élément devienne trop prépondérante, d'un autre côté ces corps sont moins stables par eux-mêmes et d'un maniement beaucoup plus délicat.

Aussi jusqu'à présent n'a-t-on guère réussi à former que des acides renfermant de 4 à 8 équivalents d'oxygène avec les alcools proprement dits et avec les carbures d'hydrogène.

Mais ce sont là des difficultés accidentelles et inhérentes aux procédés d'oxydation actuellement employés.

On remarquera que toutes ces méthodes conduisent en général à former avec un corps donné un autre corps doué d'affinités électro-négatives plus prononcées que ne l'étaient celles du premier corps. Ainsi avec un alcool on forme un aldéhyde, avec un aldéhyde un acide monobasique, avec un acide monobasique un acide bibasique, etc. L'acidité croît avec la proportion d'oxygène entré en combinaison.

II. *Méthodes fondées sur l'emploi de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.*

Tout acide $C^{2n}H^{2p}O^4$ peut être regardé comme formé par la
combinaison des éléments de l'oxyde de carbone C^2O^2
des éléments de l'eau........................ H^2O^2
et des éléments d'un carbure d'hydrogène....... $C^{2n-2}H^{2p-2}$

$$C^{2n}H^{2p}O^4 = C^{2n-2}H^{2p-2} + C^2O^2 + H^2O^2.$$

On peut encore envisager un tel acide comme formé par l'u-

nion de l'acide carbonique, C^2O^4, avec un carbure plus hydrogéné que le précédent, $C^{2n-2}H^{2p}$:

$$C^{2n}H^{2p}O^4 = C^{2n-2}H^{2p} + C^2O^4.$$

Ces deux manières de représenter les acides conduisent à tenter leur synthèse au moyen de l'oxyde de carbone et au moyen de l'acide carbonique.

L'oxyde de carbone peut être employé libre ou naissant.

1°. L'oxyde de carbone libre s'unit à la potasse et produit du formiate de potasse, et par suite de l'acide formique (1) :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{C^2O^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4}.$$

Il se combine également à l'alcool sodé, $C^4H^5NaO^2$; mais il ne donne ainsi naissance qu'à une très-faible proportion d'acide propionique (2) :

$$\underset{\text{Alcool sodé.}}{C^4H^5NaO^2} + C^2O^2 = \underset{\text{Propionate.}}{C^6H^5NaO^4}.$$

Presque tout l'oxyde de carbone passe à l'état d'acide formique, probablement sous l'influence des petites quantités d'eau ou de soude libre dont on ne réussit point à éviter la présence.

2°. Au lieu d'employer l'oxyde de carbone libre, on peut employer cet oxyde à l'état naissant. Dans ce cas on a recours à un corps apte à se changer en acide formique par simple fixation des éléments de l'eau, à l'acide cyanhydrique par exemple :

$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^2AzH} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} + AzH^3.$$

Cet acide, combiné avec les alcools, forme des éthers, lesquels, traités par les alcalis, fixent les éléments de l'eau et produisent de l'ammoniaque et un acide homologue de l'acide formique (3) :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{C^2AzH} + \underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Éther cyanhydrique.}}{C^6H^5Az}. \\ \underset{\text{Éther cyanhydrique.}}{C^6H^5Az} + 2H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4}. \end{array}\right.$$

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 477; 1856.
(2) Expériences inédites.
(3) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 442, 474, 656; 1847.

En définitive, on a fixé sur un carbure d'hydrogène, C^4H^4, les éléments de l'eau, H^2O^2, et ceux de l'oxyde de carbone, C^2O^2 :

$$C^{2n+2}H^{2n+2}O^4 = C^{2n}H^{2n} + H^2O^2 + C^2O^2,$$

ce que l'on peut exprimer, soit par la combinaison d'un alcool, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, et de l'oxyde de carbone, C^2O^2 :

$$C^{2n+2}H^{2n+2}O^4 = C^{2n}H^{2n+2}O^2 + C^2O^2,$$

soit par la combinaison d'un carbure, $C^{2n}H^{2n}$, et de l'acide formique, $C^2H^2O^4$:

$$C^{2n+2}H^{2n+2}O^4 = C^{2n}H^{2n} + C^2H^2O^4.$$

Il est digne de remarque que les éthers formiques ne présentent pas les propriétés des acides précédents, et cependant ils sont isomères avec ces acides et ont les mêmes générateurs.

3°. L'acide carbonique libre, agissant sur le sodium-éthyle, est absorbé et produit du propionate de soude (1) :

$$\underset{\text{Sodium-éthyle.}}{C^4H^5Na} + C^2O^4 = \underset{\text{Propionate.}}{C^6H^5NaO^4}.$$

Quel que soit le procédé employé, on forme en définitive les acides organiques au moyen des carbures d'hydrogène, de l'eau et de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

Ces méthodes sont fondamentales au point de vue synthétique, et l'on peut concevoir aisément leur généralisation ; mais dans l'ordre expérimental, elles demeurent jusqu'ici limitées à la formation des acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène.

III. *Méthodes fondées sur la combinaison des acides organiques avec les carbures, les aldéhydes, les autres acides, etc.*

Ces méthodes prennent pour point de départ les acides obtenus par les procédés qui viennent d'être exposés et forment les autres acides en unissant les premiers avec les divers principes organiques.

(1) WANKLYN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 42 ; 1858.

Ainsi, par exemple, les acides à 4 équivalents d'oxygène peuvent être envisagés comme formés,

Les uns par l'union de l'acide formique avec un carbure d'hydrogène :

$$C^{2n+2}H^{2p+2}O^4 = C^{2n}H^{2p} + C^2H^2O^4;$$

point de vue qui rentre dans ceux qui viennent d'être développés relativement à l'oxyde de carbone, et conduit aux mêmes applications synthétiques ;

Les autres par l'union d'un premier acide à 4 équivalents d'oxygène avec un aldéhyde, de l'eau s'étant éliminée :

$$\underset{\text{Acide cinnamique (1).}}{C^{18}H^8O^4} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Les acides à 6 équivalents d'oxygène résulteront en général de l'union des aldéhydes avec les acides à 4 équivalents d'oxygène, ces acides étant pris à l'état naissant :

$$\underset{\text{Acide lactique (2).}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4}.$$

Les acides à 8 équivalents d'oxygène peuvent être rattachés, soit aux acides à 4 équivalents, soit à ceux qui en renferment 6. L'acide succinique, par exemple, $C^8H^6O^8$, peut être envisagé, par hypothèse, comme formé par la combinaison :

1°. De l'acide carbonique et de l'acide propionique.

$$C^8H^6O^8 = C^2O^4 + C^6H^6O^4;$$

2°. De l'acide formique et de l'acide acrylique :

$$C^8H^6O^8 = C^2H^2O^4 + C^6H^4O^4,$$

ou peut-être de l'acide formique et de l'acide lactique :

$$C^8H^6O^8 = C^2H^2O^4 + C^6H^6O^6 - H^2O^2;$$

3°. De l'acide carbonique et de l'acétène :

$$C^8H^6O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^6;$$

Etc.

De là trois synthèses possibles, dont la réalisation a pu être

---

(1) Bertagnini, déjà cité à l'occasion des aldéhydes, p. 276.

(2) Strecker, *voir* les aldéhydes, p. 275.

effectuée dans certains cas particuliers, mais n'est point démontrée d'une manière générale :

1°. Conformément à la première équation, on forme l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, avec l'acide carbonique et l'acide formique, $C^2H^2O^4$. En décomposant celui-ci par la chaleur en présence d'un alcali (1), ce dernier détermine la production de l'acide carbonique, lequel s'unit, à l'état naissant, avec l'acide formique non décomposé :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} = C^2O^4 + \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4}.$$

2°. Cette métamorphose peut être également envisagée comme la réalisation de la seconde équation, si l'on fait attention à ce fait que les carbonates sont homologues des lactates :

$$\underset{\text{Oxalate.}}{C^4K^2O^8} = C^2H^2O^4 + \underset{\text{Carbonate.}}{C^2K^2O^6} - H^2O^2.$$

On verra d'ailleurs plus loin que l'acide lactique, $C^6H^6O^6$, et l'acide glycollique, $C^4H^4O^6$, ont la propriété de s'unir directement aux acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène, tels que l'acide benzoïque, et sans doute aussi les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

3°. Enfin, on peut chercher à combiner l'acide carbonique avec le composé sodé (inconnu jusqu'ici), $C^4H^4Na^2$ (2), pour former l'acide succinique :

$$C^4H^4Na^2 + 2C^2O^4 = C^8H^4Na^2O^8.$$

Il est probable que les acides qui renferment 10, 12, 14, etc., équivalents de carbone, pourront aussi être formés synthétiquement, en se conformant aux idées précédentes, mais leur étude est bien moins avancée.

Du reste, les généralités qui précèdent ne peuvent être vérifiées jusqu'ici que dans leur application à un très-petit nombre de cas.

§ 3.

Problèmes inverses.

On peut se proposer de remonter d'un acide oxygéné sim-

---

(1) Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 220; 1840.

(2) Wanklyn, *Nuovo Cimento*, t. IX, p. 190 ; 1859.

ple aux corps générateurs, à l'alcool, au carbure d'hydrogène, à l'aldéhyde, aux acides moins oxygénés.

Ce sont les problèmes inverses des précédents.

Ils comportent trois objets différents, à savoir : la transformation d'un acide dans l'alcool et dans les carbures dont la formule renferme un nombre moindre d'équivalents de carbone; la transformation d'un acide dans l'alcool et dans les carbures dont la formule renferme le même nombre d'équivalents de carbone; enfin la transformation d'un acide dans les carbures et les alcools dont la formule renferme un plus grand nombre d'équivalents de carbone. On conçoit tout l'intérêt de ce dernier problème au point de vue synthétique.

I. *Régénération des carbures, des alcools, des aldéhydes, des acides, etc., dont l'équivalent est moins élevé.*

1. La régénération des carbures et des alcools n'a été étudiée que sur les acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène; mais on verra tout à l'heure comment les autres acides se ramènent à ceux-là, au point de vue du problème synthétique qui vient d'être posé. Trois procédés permettent de l'entreprendre :

1°. On distille l'acide en présence d'un excès d'alcali, ce qui le décompose en acide carbonique et carbure d'hydrogène (1):

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + C^2O^4.$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4} + C^2O^4.$$

Cette réaction n'est bien nette qu'avec l'acide acétique et avec les acides analogues à l'acide benzoïque.

D'ailleurs, avec le formène, C^2H^4, on peut produire l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, lequel se trouve ainsi reformé avec l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

2°. On déshydrate le sel ammoniacal de l'acide, ce qui fournit de nouveau l'éther cyanhydrique générateur (2):

$$\underset{\text{Propionate.}}{C^6H^6O^4, AzH^3} - 2H^2O^2 = \underset{\text{Éther cyanhydrique.}}{C^6H^5Az}.$$

(1) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 42; 1834.

(2) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *loco citato*.

Mais cette méthode est incomplète, parce qu'on ne connaît aucun procédé pour revenir d'un éther cyanhydrique à l'alcool générateur. Peut-être le chlore ou le brome, en s'échangeant contre le cyanogène, et en formant des éthers à hydracides, permettront-ils de résoudre le problème.

3°. On décompose par la pile le sel de potasse de l'acide, ce qui fournit un carbure correspondant à l'alcool inférieur (1).

Ainsi, avec l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, on forme le méthyle, C^2H^3. Mais cette méthode est incomplète, parce qu'on ne sait point changer le carbure C^2H^3, en alcool méthylique, $C^2H^4O^2$.

On voit que le problème inverse posé plus haut n'est pas encore résolu, si ce n'est dans le cas de l'acide acétique.

2. La régénération des aldéhydes et des acides qui ont formé les acides à 4 équivalents d'oxygène, tels que l'acide cinnamique, ou les acides à 6 équivalents d'oxygène, tels que l'acide lactique, peut s'opérer en oxydant ces acides par l'acide nitrique ou autrement, ce qui fournit tantôt l'aldéhyde primitif, et les produits de destruction de l'acide auquel il était uni; tantôt simplement deux acides dérivés: l'un est l'acide générateur lui-même, l'autre est l'acide correspondant à l'aldéhyde primitif. C'est ainsi que l'acide cinnamique, formé par l'union de l'acide acétique et de l'aldéhyde benzoïque, reproduit, en s'oxydant dans de certaines conditions, l'aldéhyde benzoïque; dans d'autres conditions, il fournit l'acide acétique et l'acide benzoïque. Il ne reste plus qu'à changer ce dernier dans l'aldéhyde correspondant.

Cet aldéhyde peut même reparaître par simple distillation, ce qui arrive, par exemple, avec l'acide lactique.

II. *Régénération des carbures, des alcools, des aldéhydes, des acides qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.*

Voici par quelles méthodes générales la solution de ce problème a été réalisée dans un certain nombre de cas :

1°. D'un corps oxydé on remonte à son générateur moins oxygéné en renversant quelqu'une des réactions qui ont servi

(1) KOLBE, cité dans la Section des carbures. p. 239.

à former le premier, par exemple, en échangeant dans le corps suroxygéné les éléments de l'eau contre ceux de l'acide chlorhydrique, puis en remplaçant le chlore par l'hydrogène, à l'aide des procédés de substitution inverse.

Voici quelques exemples :

De l'acide benzoïque.................... $C^{14}H^6O^4$

par l'intermédiaire du chlorure benzoïque.... $C^{14}H^5ClO^2$

on remonte à l'aldéhyde benzoïque.......... $C^{14}H^6O^2$

On sait d'ailleurs comment cet aldéhyde peut reproduire l'alcool benzylique.............. $C^{14}H^8O^2$

comment enfin cet alcool fournit le carbure.. $C^{14}H^8$

On peut également changer l'acide salicylique.................................. $C^{14}H^6O^6$

corps plus oxygéné que l'acide benzoïque, dans le même carbure..................... $C^{14}H^8$

En effet, l'acide salicylique fournit un bichlorure (1), $C^{14}H^4Cl^2O^2$:

$$C^{14}H^6O^6 + 2HCl - 2H^2O^2 = C^{14}H^4Cl^2O^2$$

et ce bichlorure se change aisément en acide benzoïque monochloré, $C^{14}H^5ClO^4$:

$$C^{14}H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 - HCl = C^{14}H^5ClO^4.$$

Il suffirait de remplacer le chlore de ce dernier acide par l'hydrogène, sous l'influence de l'état naissant, pour obtenir l'acide benzoïque .... $C^{14}H^6O^4$

On rentre ainsi dans le cas précédent.

La série acétique fournit des exemples encore plus étendus, car on peut y prendre pour point de départ un acide à 8 équivalents d'oxygène, l'acide oxyglycollique..... $C^4H^4O^8$

Cet acide se dédouble sous l'influence des bases en acide oxalique, plus oxygéné, et acide glycollique, moins oxygéné (2)............................. $C^4H^4O^6$

$$\underset{\text{Acide oxyglycollique.}}{2C^4H^4O^8} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6} + H^2O^2,$$

(1) CHIOZZA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 102; 1852.

(2) DEBUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 218; 1857.

ce qui ramène le problème à la transformation de l'acide glycollique en acide acétique.................. $C^4H^4O^4$

Arrivé à ce point, on pourrait changer l'acide glycollique dans son chlorure, $C^4H^3ClO^4$:

$$C^4H^4O^6 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3ClO^4.$$

Ce chlorure, identique avec l'acide acétique chloré, deviendra de l'acide acétique sous l'influence de l'hydrogène naissant.

D'après des procédés déjà exposés, l'acide acétique devient à son tour de l'aldéhyde.................. $C^4H^4O^2$
et ce dernier de l'éthylène............. ... C^4H^4

Enfin, avec ce dernier corps, on prépare aisément l'alcool......................... $C^4H^6O^2$
ce qui complète la série des métamorphoses.

Diverses expériences conduisent à admettre les transformations suivantes, analogues aux précédentes, mais dont la marche est un peu différente :

Avec l'acide butyrique, $C^8H^7O^3, HO$, et le bromure de phosphore, on forme un tribromure butyrique, $C^8H^7Br^3$ (1) :

$$C^8H^7O^3 + 3HBr - 3HO = C^8H^7Br^3,$$

et ce tribromure, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se change en butyrène, C^8H^{10} :

$$C^8H^7Br^3 + H^3 - Br^3 = C^8H^{10}.$$

2°. La réduction peut encore s'opérer par voie de distillation.

C'est ainsi, par exemple, que l'on remonte d'un acide à 4 équivalents d'oxygène à l'aldéhyde générateur; il suffit de distiller le sel de chaux de cet acide avec un formiate :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + 2(CO^2, CaO).$$

On a vu d'ailleurs comment d'un aldéhyde on revient au carbure et à l'alcool correspondant (p. 272 et 285).

La distillation des sels isolés conduit au même résultat, car elle fournit toute une série de carbures d'hydrogène, et parmi eux, celui qui répond à l'acide décomposé :

---

(1) *Voir* Livre I, p. 79.

Avec les sels de l'acide acétique......... $C^4H^4O^4$
on obtient ainsi l'éthylène................. C^4H^4,
avec ceux de l'acide butyrique............. $C^8H^8O^4$
on obtient le butylène..................... C^8H^8
etc. (1).

Voici l'exemple plus frappant encore d'une réduction opérée à l'aide de la distillation, c'est la métamorphose de l'acide oxalique................................ $C^4H^2O^8$
en alcool................................ $C^4H^6O^2$

L'acide oxalique fournit de l'acide formique, et les formiates distillés donnent naissance au gaz oléfiant, C^4H^4, et par conséquent à l'alcool, $C^4H^6O^2$. Cette suite de métamorphoses a été réalisée expérimentalement jusqu'au bout.

L'emploi de ces méthodes permet de résoudre en principe les problèmes inverses, ceux qui consistent à revenir d'un acide, à ses générateurs, tels que : acide moins oxygéné, aldéhyde, alcool, carbures d'hydrogène. Mais leur application à chaque cas particulier exige des précautions spéciales et ne réussit point toujours d'une manière nécessaire. Toutefois, elles fournissent des ressources si nombreuses et si régulières, que l'on peut regarder les problèmes inverses qui précèdent comme résolus en principe, du moins en ce qui touche les acides à 4 et à 6 équivalents d'oxygène.

Ainsi, pour citer un exemple, on peut à volonté changer les uns dans les autres par voie d'oxydation ou par voie de réduction, les composés suivants :

Éthylène	C^4H^4 — Alcool... $C^4H^6O^2$
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$
Acide acétique	$C^4H^4O^4$.
Acide glycollique	$C^4H^4O^6$
Acide oxyglycollique....	$C^4H^4O^8$
Acide oxalique	$C^4H^2O^8$

III. *Formation des carbures et des alcools qui renferment un nombre d'équivalents de carbone supérieur à celui de l'acide.*

C'est le problème synthétique dans toute son étendue : il a pour objet de renverser l'effet des réactions oxydantes en vertu

(1) *Voir* Livre I, Chap. I.

desquelles on forme avec un composé donné la série des acides homologues, $C^{2n}H^{2n}O^4$, dont l'équivalent en carbone est moins élevé.

On peut concevoir la solution de ce nouveau problème en s'appuyant sur deux méthodes distinctes : l'une est fondée sur une suite régulière de réactions et sur la systématisation des résultats précédents; l'autre repose sur des réactions moins précises, mais plus générales et vérifiées jusqu'au bout par l'expérience, à l'exclusion de tout autre procédé.

1°. On change un acide dans l'alcool ou dans le carbure qui renferme le même nombre d'équivalents de carbone, en se conformant à l'une des marches développées ci-dessus; par exemple, on change l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, dans l'alcool, $C^4H^6O^2$.

Puis on unit à ce carbure ou à cet alcool l'oxyde de carbone, l'acide carbonique ou l'acide cyanhydrique, de façon à obtenir l'acide qui renferme 2 équivalents de carbone de plus; c'est encore là une question résolue d'une manière générale :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + C^2O^2 = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4}.$$

En définitive, on passe de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, à l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, c'est-à-dire d'un acide à son homologue supérieur. En reproduisant sur l'acide propionique la même suite de réactions, on arriverait à former l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, puis successivement tous les acides compris dans la formule, $C^{2n}H^{2n}O^4$.

On conçoit que l'échelle des composés organiques compris dans une même série puisse être ainsi complétement remontée, degré par degré, et en partant des termes les plus simples.

2°. La seconde solution est celle qui a été exposée dans le Livre Ier de cet ouvrage. En distillant le sel alcalin d'un acide, on peut obtenir toute la série des carbures d'hydrogène homologues qui répondent à la formule de cet acide, les carbures plus compliqués que l'acide aussi bien que les carbures plus simples. Avec ces carbures on forme les alcools et par suite tous les autres composés.

Cette méthode synthétique, fondée sur la distillation sèche, est aussi générale que les réactions analytiques fondées sur l'oxydation, et dont on se proposait de renverser les effets.

On va maintenant résumer l'histoire des principaux groupes d'acides et de leurs dérivés.

§ 1.

Acides à 4 équivalents d'oxygène.

Alcools..................	$C^{2p} H^{2p+2} O^2$
Acides..................	$C^{2p} H^{2p} O^4$

1. Ces acides occupent, à l'état gazeux, le même volume que l'alcool générateur : ils sont monobasiques.

Voici la liste des plus importants :

$C^{2n} H^{2n} O^4$ (acides gras).

Acide formique..............	$C^2 H^2 O^4$
Acide acétique...............	$C^4 H^4 O^4$
Acide propionique...........	$C^6 H^6 O^4$
Acide butyrique..............	$C^8 H^8 O^4$
Acide valérique...............	$C^{10} H^{10} O^4$
Acide caproïque..............	$C^{12} H^{12} O^4$
Acide œnanthylique (1)........	$C^{14} H^{14} O^4$
Acide caprylique..............	$C^{16} H^{16} O^4$
Acide pélargonique (1).........	$C^{18} O^{18} O^4$
Acide caprique (1)............	$C^{20} H^{20} O^4$
Acide laurique (1).............	$C^{24} H^{24} O^4$
Acide coccinique (1)...........	$C^{26} H^{26} O^4$
Acide myristique (1)...........	$C^{28} H^{28} O^4$
Acide palmitique (2)..........	$C^{32} H^{32} O^4$
Acide margarique (1)..........	$C^{34} H^{34} O^4$
Acide stéarique (1)...........	$C^{36} H^{36} O^4$
Acide arachique (1)............	$C^{40} H^{40} O^4$
Acide cérotique..............	$C^{52} H^{52} O^4$
Acide mélissique (3)..........	$C^{60} H^{60} O^4$

---

(1) N'a pas été formé avec l'alcool correspondant, lequel est inconnu.

(2) L'acide palmitique et l'acide margarique sont peut-être identiques. Si cette identité était démontrée, le nom de l'acide margarique, plus ancien et plus connu, devrait seul être conservé.

(3) N'a pas été rencontré dans la nature.

$C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

Acide acrylique (1)............	$C^6 H^4 O^4$
Acide crotonique (2)..........	$C^8 H^6 O^4$
Acide angélique (2)............	$C^{10}H^8 O^4$
Acide pyrotérébique (1) (2).....	$C^{12}H^{10}O^4$
Acide campholique (1) (2) (3)...	$C^{20}H^{18}O^4$
Acide oléique (2).............	$C^{36}H^{34}O^4$

$C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

Acide sorbique (2).............	$C^{12}H^8 O^4$

$C^{2n}H^{2n-8}O^4$ (acides aromatiques).

Acide benzoïque..............	$C^{14}H^6 O^4$
Acide toluïque................	$C^{16}H^8 O^4$
Acide cuminique.............	$C^{20}H^{12}O^4$

$C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

Acide cinnamique............	$C^{18}H^8O^4$

2. On a vu que ces composés se forment par l'oxydation directe ou indirecte des alcools, des carbures, des aldéhydes, etc. On a dit également comment on peut revenir de ces acides aux aldéhydes, aux alcools, aux carbures générateurs.

Presque tous ces acides se rencontrent au sein des organes des êtres vivants, tantôt à l'état libre, tantôt à l'état de combinaison, dans les corps gras principalement.

Leurs dérivés les plus importants sont les suivants :

Sels, acides anhydres et corps dérivés par déshydratation, chlorures acides, sulfures acides, acides doubles, dérivés nitrés et sulfuriques, combinaisons avec les aldéhydes, éthers, amides, dérivés oxydés, dérivés chlorurés, dérivés pyrogénés.

3. *Sels.* — Les principaux sels de ces acides résultent de l'union de 1 équivalent de base avec 1 équivalent d'acide.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + KO = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3O^3, KO} + HO.$$

(1) N'a pas été rencontré dans la nature.

(2) N'a pas été formé avec l'alcool correspondant, lequel est inconnu.

(3) Formé par l'hydratation de l'aldéhyde $C^{20}H^{16}O^2$.

En d'autres termes, dans cette formule 1 seul équivalent d'eau joue le rôle basique.

C'est le caractère le plus essentiel des acides monobasiques. Ce qui lui enlève toute apparence d'arbitraire, ce qui interdit d'effacer ce caractère en doublant la formule, c'est l'accord de la formule ainsi déterminée :

1°. Avec le volume gazeux occupé par l'acide hydraté, lequel est le même que celui de l'alcool générateur;

2°. Avec le volume gazeux du chlorure acide correspondant aux sels neutres, lequel est le même que celui de l'acide chlorhydrique qui concourt à la formation de ce chlorure;

3°. Avec le volume gazeux de l'éther neutre, lequel occupe le même volume que l'acide hydraté et aussi le même volume que l'alcool générateur;

4°. Avec le volume gazeux du nitrile, lequel occupe le même volume que l'acide hydraté et aussi le même volume que l'ammoniaque génératrice;

5°. Avec la proportion d'eau déplacée lors de la formation des sels basiques, laquelle n'est jamais supérieure à 1 équivalent;

6°. Avec les relations qui existent entre les points d'ébullition des divers acides homologues, soit entre eux, soit vis-à-vis de leurs éthers, de leurs chlorures acides, etc. (1);

7°. Avec les relations des formules qui représentent la préparation de l'acide au moyen d'un aldéhyde et d'un alcool renfermant le même nombre d'équivalents de carbone.

On n'a point fait entrer dans cette définition l'existence des sels acides ou des sels doubles, ni celle des acides anhydres, ni celle des éthers doubles ou acides, ni celle des acides amidés qu'un acide peut former en se combinant avec d'autres corps, ni la nature des corps pyrogénés formés par les acides, etc.

A l'origine on avait cru que toutes ces propriétés coïncidaient d'une manière nécessaire avec l'existence de plusieurs équivalents d'eau basique. Mais elles expriment une tendance générale plutôt qu'un caractère absolu. S'il est vrai que les acides

---

(1) *Voir* Section X.

polybasiques ont une tendance beaucoup plus prononcée que les acides monobasiques à donner naissance à des sels acides, à des sels doubles, à des acides éthérés, amidés, pyrogénés, néanmoins il est reconnu aujourd'hui que les acides monobasiques peuvent également engendrer plusieurs de ces composés; seulement, dans les derniers cas, 2 équivalents d'un acide monobasique jouent le même rôle que 1 seul équivalent d'un acide bibasique;

De même, 3 équivalents d'un acide monobasique peuvent jouer quelquefois le même rôle que 1 équivalent d'un acide tribasique, etc.

La formation des sels doubles, des sels acides, etc., n'est donc pas un caractère certain quand il s'agit de distinguer la capacité de saturation des acides; pour lui ôter sa valeur, il suffit, dans un cas, de doubler la formule d'un acide monobasique, et, réciproquement, de diviser par deux la formule d'un acide bibasique.

Mais les relations qui concernent les volumes gazeux des acides et de leurs dérivés, et les équations en vertu desquelles se forment les acides, ne laissent point d'équivoque.

A côté des sels normaux formés par les acides monobasiques existent quelques sels acides, conformément aux remarques précédentes.

Biacétate de potasse : $(C^4H^3O^3)^2, KO, HO$;

Biacétate anhydre : $(C^4H^3O^3)^2, KO$.

Quadristéarate : $(C^{36}H^{35}O^3)^4, KO, 3HO$.

Quelques sels doubles :

Acétate de cuivre et de chaux :

$$(C^4H^3O^3, CaO), (C^4H^3O^3, CuO);$$

Acétate d'urane et de baryte :

$$(C^4H^3O^3, U^2O^3)^2, (C^4H^3O^3, BaO);$$

et divers sels basiques, formés surtout avec les oxydes de plomb et de cuivre.

4. *Acides anhydres.* — Les acides à 4 équivalents d'oxygène

peuvent perdre 1 équivalent d'eau et former des acides anhydres (1).

Acide acétique : $C^4H^3O^3, HO$;
Acide acétique anhydre : $C^4H^3O^3$.

Les acides anhydres occupent à l'état gazeux la moitié du volume de l'acide hydraté, c'est-à-dire que l'acide hydraté peut être regardé comme formé par la combinaison de volumes égaux de vapeur d'eau et d'acide anhydre, unis sans condensation.

Les acides anhydres se produisent dans la réaction d'un chlorure de l'acide que l'on veut obtenir sur un sel du même acide :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3O^3, KO} = \underset{\text{Acide anhydre.}}{2C^4H^3O^3} + KCl.$$

On les obtient encore par la réaction du perchlorure de phosphore sur un sel de l'acide organique qu'il s'agit de déshydrater : dans cette réaction une partie du chlore du perchlorure s'unit au métal de la base et se trouve remplacée par l'oxygène de cette dernière; par suite, les éléments de la base du sel sont éliminés et l'acide anhydre prend naissance :

$$\underset{\text{Acétate.}}{2(C^4H^3O^3, KO)} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Acide anhydre}}{2C^4H^3O^3} + 2KCl + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O^2}.$$

Les acides anhydres, soumis à l'influence de l'eau ou des alcalis, régénèrent aisément les acides hydratés.

Les acides anhydres ne sont pas le terme ultime de la déshydratation des acides analogues à l'acide acétique ; car on peut enlever jusqu'à 2 équivalents d'eau à quelques-uns d'entre eux, sinon à tous.

C'est ainsi que l'acide formique, $C^2H^2O^4$, fournit l'oxyde de carbone, C^2O^2; et les acides margarique et stéarique, des composés oxygénés particuliers (2) :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{C^2O^2}$$

$$\underset{\text{Acide stéarique}}{C^{36}H^{36}O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Stéaride.}}{C^{36}H^{34}O^2}$$

(1) GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 299 et 311 ; 1853.

(2) ERDMANN, *voir* le Rapport annuel présenté en 1843 par Berzelius, p. 226, traduction française.

Si la déshydratation pouvait être poussée plus loin, jusqu'à l'élimination complète de l'oxygène, elle fournirait des carbures d'hydrogène $C^{2n}H^{2p-4}$.

On a vu (p. 7) que l'oxyde de carbone, sous l'influence prolongée des alcalis, régénère l'acide formique. Une régénération analogue se produirait sans doute à l'aide des autres combinaisons formées dans des conditions de déshydratation semblables.

5. *Chlorures acides.* — A chaque acide de cette série répondent trois chlorures acides, formés par l'union de 1, 2, 3 équivalents d'acide chlorhydrique et analogues par leur formule à l'acide anhydre.

Acide anhydre : $C^4H^3O^3$;
Chlorure acétique (1) : $C^4H^3ClO^2$:

$$C^4H^3ClO^2 = C^4H^3O^3 + HCl - HO.$$

Bichlorure acétique : $C^4H^3Cl^2O$.

$$C^4H^3Cl^2O = C^4H^3O^3 + 2HCl - 2HO.$$

Trichlorure acétique : $C^4H^3Cl^3$.

$$C^4H^3Cl^3 = C^4H^3O^3 + 3HCl - 3HO.$$

1°. De ces trois composés, le seul qui ait été obtenu d'une manière régulière et directe avec tous les acides, est le premier, lequel répond aux oxychlorures minéraux : CrO^2Cl, SO^2Cl, $COCl$, etc.

Il peut être regardé comme formé par l'union de l'acide hydraté avec l'hydracide à équivalents égaux, avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + HCl - H^2O^2 = \underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^5ClO^2}.$$

On le prépare par deux méthodes distinctes :

---

(1) Synonymes : chlorure d'acétyle, acide acétochlorhydrique.
Le mot acétyle exprime ici une hypothèse inutile ; d'ailleurs il est ambigu, car ce nom assigné par Gerhardt au composé hypothétique $C^4H^3O^2$, avait été donné depuis longtemps par Berzelius à un corps tout différent, d'ailleurs également inconnu, le carbure C^4H^3.

(*a*). En traitant l'acide ou ses sels par une quantité convenable de perchlorure de phosphore (1), agent équivalent à l'emploi de l'acide chlorhydrique naissant.

(*b*). En remplaçant 1 équivalent d'hydrogène de l'aldéhyde par 1 équivalent de chlore (2) :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^{14}H^6O^2} - H + Cl = \underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^5ClO^2}.$$

Cet oxychlorure se décompose sous l'influence de l'eau ou des bases, en reproduisant l'acide générateur :

$$\underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^3ClO^2} + H^2O^2 - HCl = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}.$$

C'est un réactif puissant : il agit sur la plupart des matières organiques susceptibles de déshydratation, et s'y unit avec élimination d'acide chlorhydrique. Il produit ainsi des combinaisons qui renferment en général les éléments de la matière primitive et ceux de l'acide hydraté, moins les éléments de l'eau ; sous l'influence de l'eau et des alcalis, elles reproduisent d'ordinaire les deux corps générateurs.

C'est par ce procédé que l'on a obtenu d'abord diverses combinaisons dérivées des hydracides, telles qu'un bromure, un iodure, un sulfure, un cyanure benzoïque, etc., tous corps doués de propriétés semblables à celles de l'oxychlorure (2) :

Acide benzoïque anhydre.....	$C^{14}H^5O^3$
Chlorure benzoïque	$C^{14}H^5ClO^2$
Bromure benzoïque..........	$C^{14}H^5BrO^2$
Iodure benzoïque	$C^{14}H^5IO^2$
Sulfure benzoïque...........	$C^{14}H^5SO^2$
Cyanure benzoïque..........	$C^{14}H^5CyO^2$

2°. Le bichlorure acétique n'a pas été formé directement avec l'acide acétique ; mais on a produit un corps qui en présente les propriétés essentielles, en chlorurant un composé plus hydrogéné, à savoir l'éther hydrique :

$$C^4H^5O - H^2 + Cl^2 = C^4H^3Cl^2O.$$

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 334 ; 1848.

(2) LIEBIG et WÖHLER, *loco citato*.

Traité par les alcalis, ce corps chloruré se change en acétate :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = C^4H^3O^3, KO + 2KCl.$$

Bichlorure acétique. Acétate.

3°. Les trichlorures répondent aux chlorures minéraux acides, PCl^3, BCl^3, etc. Ils ont été formés par deux méthodes analogues à celles qui produisent le premier chlorure :

(*a*). En poussant jusqu'au bout l'action du perchlorure de phosphore, ce qui a pour résultat d'éliminer tout l'oxygène (1) :

$$C^{14}H^5O^3 + 3HCl - 3HO = C^{14}H^5Cl^3.$$

Acide benzoïque anhydre. Trichlorure benzoïque.

(*b*). En remplaçant par du chlore 3 équivalents d'hydrogène d'un carbure d'hydrogène (2) :

$$C^2H^4 + Cl^3 - H^3 = C^2HCl^3.$$

Formène. Trichlorure formique.

Ces trichlorures sont plus difficiles à décomposer que les corps précédents; cependant on parvient encore, sous l'influence des alcalis, à régénérer les acides correspondants :

$$C^2HCl^3 + 4KO = C^2HKO^4 + 3KCl.$$

Trichlorure formique. Formiate.

6. *Sulfures acides.* — A l'acide anhydre et à l'acide hydraté répondent deux sulfures acides :

$C^4H^3O^3.$ Acide acétique anhydre. $C^4H^3SO^2$ Acide acétique anhydre sulfuré. $= C^4H^3O^3 + HS - HO.$

$C^4H^4O^4.$ Acide acétique hydraté. $C^4H^4S^2O^2$ Acide acétique sulfuré. $= C^4H^4O^4 + 2HS - 2HO.$

Le dernier sulfure est un acide analogue à l'acide hydraté (3), et apte à former des sels de la même manière :

$C^4H^3KO^4$, Acétate. $C^4H^3KS^2O^2$. Acétate sulfuré.

(1) *Voir* Livre I, p. 79, et CHICHKOFF et RÖSING, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 367; 1858.

(2) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 96; 1840.

(3) KÉKULÉ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 309; 1854.

Il est probable qu'il existe encore deux autres sulfures acides : $C^4H^3S^2O$ (1) et $C^4H^3S^3$.

Des sulfures acides on revient à l'acide primitif, soit par l'emploi des oxydes métalliques, qui échangent leur oxygène contre du soufre, soit par l'emploi du chlore humide, qui forme du chlorure de soufre et un chlorure acide, ultérieurement décomposable par l'eau et par les alcalis.

7. *Acides doubles.* — Plusieurs de ces acides s'unissent deux à deux à l'état anhydre ou hydraté.

Les combinaisons formées entre deux acides hydratés se conservent parfois jusque dans leurs sels, comme on l'a remarqué pour l'acide butyracétique, formé par les acides butyrique et acétique, et pour l'acide vaccique, formé par les acides butyrique et caproïque; mais ces faits sont encore peu étudiés.

Les acides anhydres doubles ont été signalés comme produits dans la réaction d'un chlorure acide sur un sel d'un autre acide (2) :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^5ClO^2} + \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3NaO^4} = \underset{\text{Acide acétobenzoïque anhydre.}}{C^4H^3O^3, C^{14}H^5O^3} + NaCl.$$

Mais l'existence réelle de ces composés n'est point démontrée, car tous leurs caractères, aussi bien que leur mode de formation, se rapportent aussi bien à des mélanges qu'à des combinaisons.

Les acides à 4 équivalents d'oxygène peuvent se combiner avec les acides à 6 équivalents d'oxygène. Ainsi l'on forme directement l'acide benzolactique (3),

$$\underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^{20}H^{10}O^8} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} - H^2O^2,$$

résoluble en ses générateurs sous l'influence de l'eau.

---

(1) L'éther bisulfuré, $C^4H^5O - H^2 + S^2$, présente la composition de ce corps et ses propriétés essentielles.

Les alcalis le décomposent avec formation d'acétate. Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 358; 1839.

(2) Gerhardt, *loco citato*.

(3) Strecker et Socolof, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXX, p. 42; 1851.

On pourrait regarder l'acide oxalique comme un composé analogue d'acide formique et d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} = \underset{\text{Acide formique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2O^4, H^2O^2} - H^2O^2;$$

mais cette constitution, quoique rendue probable par l'analyse, n'a point encore été établie synthétiquement.

8. *Dérivés nitrés.* — Ces dérivés sont acides et monobasiques comme leurs générateurs :

Acide propionique nitré... $C^6H^5(AzO^4)O^4$
Acide benzoïque nitré..... $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$
Acide benzoïque binitré... $C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$

L'hydrogène naissant transforme chacun d'eux en un composé alcalin, isomère de l'amide d'un acide plus oxygéné que le corps générateur, et apte à fournir ce nouvel acide sous l'influence de l'acide nitreux :

$$\underset{\text{Acide benzoïque nitré.}}{C^{14}H^5(AzO^4)O^4} + H^2 - O^4 = \underset{\text{Oxybenzamine.}}{C^{14}H^7AzO^4}.$$

$$\underset{\text{Oxybenzamine.}}{C^{14}H^7AzO^4} + H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide oxybenzoïque (1).}}{C^{14}H^6O^6}.$$

De cet acide plus oxygéné, et par conséquent de l'acide nitré, il est sans doute possible de revenir à l'acide primitif, en formant le chlorure de l'acide plus oxygéné, puis en y remplaçant le chlore par de l'hydrogène.

9. *Dérivés sulfuriques.* — Formés par l'action de l'acide sulfurique anhydre, bibasiques :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + S^2O^6 = \underset{\text{Acide benzosulfurique (2).}}{C^{14}H^6S^2O^{10}}.$$

$$\underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} + S^2O^6 = \underset{\text{Acide acétosulfurique (3).}}{C^4H^4S^2O^{10}} = C^4H^2S^2O^8, H^2O^2.$$

On ne sait pas revenir de ces acides conjugués à leurs générateurs.

---

(1) Gerland, déjà cité plus haut.

(2) Mitscherlich, dans le *Jahresb. von Berzelius* pour 1834, p. 271, t. XV, édition allemande.

(3) Melsens, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 392; 1842.

10. *Combinaison des acides avec les aldéhydes.* — *Voir* Section VII, p. 274.

1°. Aldéhyde diacétique : $C^4H^4O^2, 2C^4H^3O^3$;

2°. Acide lactique : $C^6H^6O^6 = C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4$;

3°. Acide cinnamique : $C^{18}H^8O^4 = C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$.

La formation des deux dernières catégories de combinaisons constitue une synthèse très-importante.

Les composés de la première régénèrent aisément l'acide sous l'influence des alcalis.

Ceux des deux dernières ne se dédoublent pas sous la simple influence des agents d'hydratation, mais seulement dans des conditions de décomposition totale. Ainsi l'hydrate de potasse décompose à une haute température l'acide cinnamique en acétate et benzoate. Le même acide, traité par les agents d'oxydation, peut reproduire l'aldéhyde benzoïque.

11. *Éthers.* — *Voir* Section III, p. 197.

$C^8H^8O^4$	$=$	$C^4H^4O^4$	$+ C^4H^6O^2$	$- H^2O^2$.
Éther acétique.		Acide acétique.	Alcool.	Eau.
4 volumes de vapeur.		4 volumes de vapeur.	4 volumes.	4 volumes.

Régénèrent l'acide sous l'influence des alcalis.

12. *Amides.* — *Voir* Section IX.

$C^{14}H^7AzO^2$	$=$	$C^{14}H^6O^4$	$+ AzH^3$	$- H^2O^2$.
Benzamide.		Acide benzoïque.		
$C^{18}H^9AzO^6$	$=$	$C^{14}H^6O^4$	$+ C^4H^5AzO^4$	$- H^2O^2$.
Acide hippurique (1).		Acide benzoïque.	Glycollamine.	
$C^{14}H^5Az$	$=$	$C^{14}H^6O^2 +$	AzH^3	$- 2H^2O^2$.
Benzonitrile.		Acide benzoïque.		Eau.
4 volumes de vapeur.		4 volumes.	4 volumes.	8 volumes.

Les nitriles qui dérivent des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ sont identiques avec les éthers cyanhydriques.

Ces divers amides régénèrent l'acide primitif sous l'influence des alcalis ou de l'acide nitreux.

(1) Synonyme normal : acide glycollamibenzoïque.

13. *Dérivés par oxydation.* — 1°. On peut fixer sur un acide anhydre 1 équivalent d'oxygène (1) :

$$C^{14}H^5O^3 + O = C^{14}H^5O^4.$$

Acide benzoïque anhydre. Acide benzoïque oxygéné (2).

Cette fixation s'exécute en faisant agir l'acide anhydre ou le chlorure acide correspondant sur le bioxyde de baryum.

Les acides ainsi suroxygénés décolorent l'indigo et oxydent les matières oxydables, à la manière du bioxyde d'hydrogène.

Traités par les alcalis, ils se décomposent en régénérant l'acide primitif avec dégagement d'oxygène :

$$C^{14}H^5O^4 + KO = C^{14}H^5O^3, KO + O.$$

2°. On peut fixer sur un acide hydraté 2 et 4 équivalents d'oxygène par le mécanisme suivant :

On forme d'abord un dérivé nitré ou un dérivé chloré :

$$C^4H^4O^4 + Cl - H = C^4H^3ClO^4.$$

Acide acétique. Acide acétique chloré.

Puis on déplace le chlore sous forme d'hydracide, et on le remplace par les éléments de l'eau :

$$C^4H^3ClO^4 - HCl + H^2O^2 = C^4H^4O^6.$$

Acide acétique chloré. Acide glycollique.

En définitive on se trouve avoir changé l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, en acide glycollique, $C^4H^4O^6$.

On indiquera encore la transformation analogue de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, en acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$. Elle s'opère au milieu de conditions spéciales, dans la distillation du benzoate de cuivre. Le bioxyde de cuivre joue ici le rôle d'agent oxydant.

Ces réactions, ainsi que les réactions inverses qui permettent de revenir aux acides générateurs renfermant 4 équivalents d'oxygène, ont été déjà développées (3).

3°. Il est un phénomène d'oxydation très-important, propre aux acides dans lesquels le nombre d'équivalents de carbone

---

(1) BRODIE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 79; 1858.

(2) Synonyme : peroxyde de benzoïle.

(3) *Voir* p. 301 et 309.

excède celui de l'hydrogène. L'action de l'hydrate de potasse sur l'acide cinnamique en offre le type : on a vu que par cette action l'acide cinnamique se sépare en deux acides plus simples, l'acide benzoïque et l'acide acétique :

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^{8}O^{4}} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Acétate.}}{C^{4}H^{3}KO^{4}} + H^{2}.$$

Et ces deux acides répondent précisément aux générateurs de l'acide cinnamique, à savoir l'aldéhyde benzoïque et l'acide acétique.

Un certain nombre d'acides à 4 équivalents d'oxygène se séparent de la même manière en deux acides plus simples sous l'influence des agents d'hydratation. Les acides $C^{2n}H^{2n-2}O^{4}$ (1) notamment, fournissent en général de l'acide acétique et un acide complémentaire :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^{4} + 2(KO, HO) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{2n-4}H^{2n-6}KO^{4} + H^{2}.$$

Ces faits analytiques conduisent à tenter la synthèse des acides précédents par les méthodes propres à réaliser celle de l'acide cinnamique.

4°. On peut oxyder un acide à 4 équivalents d'oxygène de façon à produire à la fois ses homologues inférieurs et les acides homologues à 8 équivalents d'oxygène.

Ainsi un acide gras, traité par l'acide nitrique, produit les acides volatils $C^{2n}H^{2n}O^{4}$ et les acides fixes $C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$.

14. *Dérivés chlorurés, bromurés, etc.*

Acide acétique . .	$C^{4}H^{4}O^{4}$,		
Acide chloré	$C^{4}H^{3}Cl\,O^{4}$,	bromé	$C^{4}H^{3}Br\,O^{4}$
Acide bichloré . . .	$C^{4}H^{2}Cl^{2}O^{4}$,	bibromé	$C^{4}H^{2}Br^{2}O^{4}$
Acide trichloré . .	$C^{4}H\,Cl^{3}O^{4}$.		

Le chlore, dans ces composés, n'est pas accusé par les sels d'argent, du moins immédiatement.

Ces acides sont tout à fait analogues par leur basicité, par leurs propriétés physiques, et, jusqu'à un certain point, par leurs dédoublements, aux acides hydrogénés dont ils dérivent.

---

(1) Sauf l'acide campholique.

On forme les composés chlorés dont il s'agit par trois méthodes :

1°. Par l'action du chlore sur les acides à 4 équivalents d'oxygène (1);

2°. Par l'action des alcalis sur les aldéhydes chlorurés :

$$\underset{\text{Aldéhyde perchloré.}}{C^4Cl^4O^2} + 2HO - HCl = \underset{\text{Acide acétique trichloré (2)}}{C^4HCl^3O^4}.$$

3°. Par l'action de l'acide chlorhydrique naissant sur les acides à 6 et à 8 équivalents d'oxygène. Autrement dit, les dérivés chlorés des acides à 4 équivalents d'oxygène sont identiques avec les chlorures des acides à 6 et à 8 équivalents d'oxygène (3).

Par exemple, le chlorure lactique

$$C^6H^5ClO^4 = C^6H^6O^6 + HCl - H^2O^2,$$

est identique avec l'acide propionique chloré,

$$C^6H^5ClO^4 = C^6H^6O^4 + Cl - H.$$

4°. Une quatrième méthode, quoique particulière à un seul de ces acides chlorurés, mérite d'être rappelée ici, en raison de son intérêt synthétique : c'est celle qui fournit l'acide acétique trichloré par le moyen du sulfure de carbone (4).

Ce sulfure, C^2S^4, traité par le chlore, produit du perchlorure de carbone, C^2Cl^4 :

$$C^2S^4 + Cl^8 = C^2Cl^4 + 4SCl,$$

lequel, sous l'influence de la chaleur, se change en protochlorure, C^4Cl^4.

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^4 + Cl^4.$$

Enfin le chlorure, C^4Cl^4, sous l'influence du chlore humide, devient de l'acide acétique trichloré :

$$C^4Cl^4 + Cl^2 + 4HO = C^4HCl^3O^4 + 3HCl.$$

---

(1) Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 75; 1840.

(2) Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 10; 1846.

(3) Chiozza, cité p. 310. — Ulrich, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 268; 1859.

(4) Kolbe, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 153; 1845.

Telles sont les principales méthodes par lesquelles on obtient les acides chlorurés qui dérivent des acides à 4 équivalents d'oxygène.

Pour revenir de ces acides chlorurés aux acides primitifs, il suffit de traiter les premiers par l'action ménagée de l'hydrogène naissant.

15. *Dérivés pyrogénés.* — Un acide à 4 équivalents d'oxygène, soumis à l'action de la chaleur en présence d'un alcali, peut fournir :

1°. Un carbure d'hydrogène, en perdant tout son oxygène sous forme d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - C^2O^4 = \underset{\text{Formène.}}{C^2H^4}.$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} - C^2O^4 = \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6}.$$

Dans la série $C^{2n}H^{2n}O^4$, l'acide acétique seul se dédouble ainsi avec quelque netteté ; les autres acides subissent une décomposition plus ou moins confuse en formant des carbures $C^{2n}H^{2n}$.

2°. Un acétone, en perdant les trois quarts de son oxygène sous forme d'eau et d'acide carbonique :

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - HO - CO^2 = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^3O}.$$

Cet acétone, sous l'influence d'un excès d'alcali, peut achever de perdre son oxygène (1) :

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^3H^3O} + HO - CO^2 = \underset{\text{Formène}}{C^2H^4}.$$

3°. Divers carbures d'hydrogène et composés oxygénés formés suivant des relations particulières, les uns, plus simples que l'acide décomposé, les autres plus compliqués (2).

On a dit plus haut (p. 312) comment on pouvait remonter du formène et des carbures d'hydrogène analogues jusqu'à la formation synthétique des acides générateurs.

---

(1) Persoz ; 1839.
(2) *Voir* Livre I.

§ 5.

Acides à 6 équivalents d'oxygène.

Alcools	$C^{2n}H^{2p+2}O^2$
Acides..	$C^{2n}H^{2p}\ O^6$

1. Parmi ces acides, les uns sont franchement bibasiques, les autres sont intermédiaires entre les acides monobasiques et les acides bibasiques.

$C^{2n}H^{2n}O^6$.

Acide carbonique (sels de l')............	$C^2\ M^2\ O^6$
Acide glycollique	$C^4\ H^4\ O^6$
Acide lactique..........................	$C^6\ H^6\ O^6$
Acides butylactique et acétonique.........	$C^8\ H^8\ O^6$
Acide leucique	$C^{12}H^{12}O^6$
Acide œnanthique (1) (2)................	$C^{28}H^{28}O^6$

$C^{2n}H^{2n-2}O^6$.

Acide pyruvique (1) (3)	$C^6\ H^4\ O^6$
Acide scammonique (1) (4)...............	$C^{30}H^{28}O^6$
Acide ricinolique (1) (5).................	$C^{36}H^{34}O^6$

$C^{2n}H^{2n-4}O^6$.

Acide gaïacique (1) (6)	$C^{12}H^8\ O^6$
Acide lichenstéarique (1) (7)	$C^{28}H^{24}O^6$

$C^{2n}H^{2n-6}O^6$.

Acides pyromucique et pyroméconique (8).	$C^{10}H^4\ O^6$

---

(1) N'a pas été formé avec un alcool, ni avec un aldéhyde, ni avec un carbure d'hydrogène, et dès lors n'appartient peut-être pas à la série présente.

(2) Extrait d'un éther contenu dans le vin.

(3) Produit dans la décomposition de l'acide tartrique par la chaleur.

(4) Action de la potasse sur la scammonée.

(5) Extrait d'un corps gras naturel, l'huile de ricin.

(6) Extrait de la résine de gaïac.

(7) Extrait du lichen d'Islande.

(8) Dérivés pyrogénés des acides mucique et méconique.

$C^{2n}H^{2n-8}O^6$.

Acides salicylique et oxybenzoïque........	$C^{14}H^6O^6$
Acides anisique et oxytoluique............	$C^{16}H^8O^6$
Acide phlorétique (1) (2)................	$C^{18}H^{10}O^6$
Acide oxycuminique.....................	$C^{20}H^{12}O^6$

$C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

Acide coumarique (1) (3)................	$C^{18}H^8O^6$

$C^{2n}H^{2n-14}O^6$.

Acide naphtalique (chloré)...............	$C^{20}H^5ClO^6$

Etc.

2. On rappellera que ces divers acides peuvent être formés :

1°. En oxydant les alcools proprement dits ou leurs dérivés ;

2°. En oxydant les glycols ou alcools diatomiques (4) ;

3°. En oxydant les acides à 4 équivalents d'oxygène par l'intermédiaire de leurs composés chlorés ou nitrés ;

4°. En combinant les aldéhydes ou les acétones avec l'acide formique naissant.

On a dit (p. 310) comment des acides à 6 équivalents d'oxygène on revient aux acides à 4 équivalents d'oxygène, aux aldéhydes et aux alcools générateurs.

Les acides carbonique, glycollique, lactique, leucique, œnantique, ricinolique, gaïacique, lichenstéarique, salicylique et phlorétique existent dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état combiné. Les quatre premiers, ainsi que l'acide salicylique, ont été reproduits artificiellement.

3. *Sels.* — Les sels de ces acides résultent tantôt de l'union de 2 équivalents de base avec 1 seul équivalent d'acide (sels

---

(1) N'a pas été formé avec un alcool, ni avec un aldéhyde, ni avec un carbure d'hydrogène, et dès lors n'appartient peut-être pas à la série présente.

(2) Extrait de la phloridzine, principe immédiat de l'écorce de racine de pommier.

(3) Formé par l'hydratation d'un aldéhyde diatomique, la coumarine, *voir* Livre II, Chap. III.

(4) *Voir* Livre II, Chap. III.

neutres), tantôt de l'union de 1 équivalent de base avec 1 équivalent d'acide (sels acides) :

C^2O^4, 2KO,	C^2O^4, KO, HO.
Carbonate neutre.	Carbonate acide.
$C^{14}H^4O^4$, 2KO,	$C^{14}H^4O^4$, KO, HO.
Salicylate neutre.	Salicylate acide (1).

En d'autres termes, dans la formule des acides à 6 équivalents d'oxygène, 2 équivalents d'eau jouent d'ordinaire le rôle basique.

Cependant il existe un certain nombre de ces acides qui présentent une tendance marquée à s'unir de préférence à 1 seul équivalent de base, en éliminant 1 seul équivalent d'eau. Tels sont les lactates et les glycollates, que la plupart de leurs caractères, et notamment la proportion normale de base à laquelle ils peuvent s'unir, tendent à assimiler aux acides monobasiques :

$C^6H^4O^4$, 2CuO.	$C^6H^5O^5$, CaO.
Lactate anormal.	Lactate ordinaire.
$(C^6H^5O^5)^2$, CaO, HO.	$(C^6H^5O^5)^2$, CaO, KO.
Lactate acide.	Lactate double.

En général, ces acides doivent être regardés comme intermédiaires entre les acides monobasiques qui renferment 4 équivalents d'oxygène et les acides bibasiques qui en renferment 8. C'est à l'occasion de ces derniers que seront définis les caractères des acides bibasiques.

4. *Acides anhydres.* — Les acides à 6 équivalents d'oxygène peuvent perdre, sous la seule influence de la chaleur, soit 1, soit 2 équivalents d'eau :

$C^{14}H^6O^6$.	$C^{14}H^5O^5$.	$C^{14}H^4O^4$.
Acide salicylique.	Acide salicylique anhydre.	Salicylide.
$C^6H^6O^6$.	$C^6H^5O^5$.	$C^6H^4O^4$.
Acide lactique	Acide lactique anhydre	Lactide (2).

(1) Regardé pendant longtemps comme le sel neutre. *Voir* Piria, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 51 ; 1855.

(2) Pelouze et J. Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 415 ; 1833.

On sait que l'acide carbonique n'est connu que dans l'état de déshydratation complète, C^2O^4.

Ces divers acides anhydres, sous l'influence des alcalis, reproduisent les sels, et par suite les acides primitifs.

5. *Chlorures acides.* — On a préparé avec les acides salicylique (1) et lactique (2) deux chlorures acides. Voici les formules des chlorures lactiques :

$$C^6H^5Cl\,O^4 = C^6H^6O^6 + HCl - H^2O^2,$$
$$C^6H^4Cl^2O^2 = C^6H^6O^6 + 2HCl - 2H^2O^2.$$

Le dernier répond à l'oxychlorure carbonique, $C^2Cl^2O^2$.

Leurs propriétés sont très-dignes d'attention, car le premier est identique avec l'acide propionique chloré (3), et joue le rôle d'un acide monobasique ; tandis que le second est le chlorure de ce même acide :

$$C^6H^5Cl\,O^4 + HCl - H^2O^2 = C^6H^4Cl^2O^2.$$

Aussi le second chlorure, sous l'influence ménagée d'une base, se change-t-il dans un sel dérivé du premier, c'est-à-dire d'un acide monochloré :

$$\underset{\text{Bichlorure lactique.}}{C^6H^4Cl^2O^2} + 2KO = \underset{\text{Propionate chloré.}}{C^6H^4Cl\,O^3, KO} + KCl.$$

Mais si l'action des bases, soit sur le premier chlorure, soit sur le second, est poussée plus loin, on régénère l'acide lactique lui-même.

Ces deux chlorures acides ne sont probablement pas les seuls, il doit en exister deux autres, l'un renfermant 3, l'autre 4 équivalents de chlore. On connaît même un exemple du dernier composé.

En effet, à l'acide carbonique répond le perchlorure carbonique, C^2Cl^4, dans lequel tout l'oxygène de l'acide anhydre se trouve remplacé par du chlore. A la vérité, ce perchlorure n'a pas été formé jusqu'ici par l'action de l'acide chlorhydrique libre ou naissant; mais, sous l'influence de la potasse alcoolique, il fournit de l'acide carbonique.

(1) CHIOZZA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 102; 1852.

(2) WURTZ, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1230; 1858. — ULRICH, cité plus haut.

(3) Peut-être sont-ce là des cas d'isomérie et non d'identité absolue. Du moins le chlorure salicylique véritable paraît isomère et non identique avec l'acide benzoïque chloré.

Ce perchlorure est précisément le formène tétrachloré; il joue vis-à-vis de l'acide carbonique le même rôle que le formène trichloré (chloroforme) vis-à-vis de l'acide formique.

6. *Sulfures acides.*—Les seuls connus se rattachent à l'acide carbonique.

Aux carbonates.......................... C^2O^4, M^2O^2
répondent les sels (1)...................... C^2S^4, M^2O^2
et les sulfocarbonates...................... C^2S^4, M^2S^2
A l'acide carbonique anhydre.................... C^2O^4
répond le sulfure carbonique..................... C^2S^4

Il existe en outre divers composés éthérés de ce dernier corps qui renferment un excès de soufre sur les formules précédentes et peuvent être assimilés aux polysulfures.

7. *Acides doubles.* — La plupart de ces acides s'unissent avec une grande facilité aux autres acides organiques ou minéraux. On a surtout étudié les composés de ce genre formés par les acides glycollique et lactique (2) :

$$\underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^{20}H^{10}O^8} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} - H^2O^2.$$

De même l'acide salicylophosphorique (3),

$$C^{14}H^7PO^{12} = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^6O^6} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PO^8H^3} - H^2O^2,$$

auquel répondent deux chlorures acides :

$$C^{14}H^4PCl\,O^8 = C^{14}H^7PO^{12} + HCl - 2H^2O^2,$$
$$C^{14}H^4PCl^3O^6 = C^{14}H^7PO^{12} + 3HCl - 3H^2O^2.$$

Tous ces corps, soumis à l'influence des agents d'hydratation, reproduisent leurs générateurs.

8. *Dérivés nitrés et sulfuriques.*

Acide salicylique nitré, monobasique.. $C^{14}H^5(AzO^4)O^6$
Acide salicylosulfurique, bibasique.... $C^{14}H^6S^2O^{12}$

(1) On connait seulement les sels éthérés correspondants, C^2S^4, C^4H^5O, MO, désignés sous le nom de xanthates par ZEISE, cité dans *Jahresb. von Berzelius* pour 1835, t. XVI, p. 302, édition allemande.

(2) STRECKER et SOCOLOF, cités plus haut.

(3) COUPER, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1107; 1858.

On ne sait pas s'ils peuvent reproduire leurs générateurs.

9. *Éthers.* — *Voir* Section III, p. 197.

Ethers neutres.

Éther carbonique...............	$C^2O^4, 2C^4H^5O$
Éther méthylsalicylique (1)......	$C^{14}H^4O^4, 2C^2H^3O$
Éther lactique (2)	$C^6H^4O^4, 2C^4H^5O$

Occupent à l'état gazeux le même volume que l'acide anhydre générateur et la moitié du volume de l'alcool générateur (3).

Ethers acides.

Acide éthylcarbonique....	$C^2O^4, \quad C^4H^5O, HO$
Acide méthylsalicylique...	$C^{14}H^4O^4, C^2H^3O, HO$
Acide éthyllactique.......	$C^6H^4O^4, C^4H^5O, HO.$

Occupent à l'état gazeux le même volume que l'alcool générateur.

Combinaisons éthérées mixtes.

Ces combinaisons renferment à la fois deux acides et un alcool.

Tels sont :

Le chlorure éthylcarbonique (4) :

$$C^6H^5ClO^4 = C^2O^4, H^2O^2 + C^4H^6O^2 + HCl - 2H^2O^2.$$

Le chlorure éthyllactique, identique avec l'éther propionique chloré (5).

$$C^{10}H^9ClO^4 = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + HCl - 2H^2O^2.$$

$$" \quad = \underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{Acide propionique chloré}} + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

(1) Cahours, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 257; 1854.

(2) Wurtz, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 1092; 1859.

(3) Les éthers des acides monobasiques occupent à l'état gazeux le double du volume de l'acide anhydre qui concourt à les former et le même volume que l'alcool générateur.

(4) Synonyme : éther chloroxycarbonique, éther formique monochloré

(5) Wurtz et Friedel, cités plus haut.

L'éther méthylbenzosalicylique (1) :

$$C^{30}H^{12}O^{8} = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{6}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^{2}H^{4}O^{2}} - 2H^{2}O^{2}.$$

L'éther méthylsuccinosalicylique :

$$C^{40}H^{18}O^{16} = \underset{\text{Acide salicylique.}}{2C^{14}H^{6}O^{6}} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^{8}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{2C^{2}H^{4}O^{2}} - 4H^{2}O^{2}.$$

Etc.

Tous ces composés, traités convenablement par les alcalis, reproduisent leurs générateurs.

10. *Amides.* — *Voir* Section IX.

Neutres.

Carbamide, ou urée :

$$C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} + 2\,AzH^{3} - 2\,H^{2}O^{2};$$

Nitrile carbonique (2) :

$$C^{2}H^{2}Az^{2} = C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} + 2\,AzH^{3} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

Acides.

Acide carbamique (3) :

$$C^{2}H^{3}AzO^{4} = C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} + AzH^{3} - H^{2}O^{2};$$

Lactamide et lactamine (4) :

$$C^{6}H^{7}AzO^{4} = C^{6}H^{6}O^{6} + AzH^{3} - H^{2}O^{2};$$

Acide carbimique (5) :

$$C^{2}HAzO^{2} = C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} + AzH^{3} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Le glycollamide est isomère avec un alcali naturel, la gly-

(1) GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 93; 1855. L'éther lactobutyrique, WURTZ, *Comptes rendus*, XLVIII, p. 1094; 1859, rentre dans la même catégorie.

(2) Synonyme : cyanamide.

(3) Inconnu à l'état libre, mais on connaît son éther : c'est le composé désigné sous le nom d'uréthane.

(4) Synonyme : alanine.

(5) Synonyme : acide cyanique.

collamine (1), laquelle peut être formée par l'action de l'ammoniaque sur l'acide glycollique naissant, c'est-à-dire en décomposant l'acide acétique chloré (chlorure glycollique) par l'ammoniaque (2) :

$$\underset{\text{Acide acétique chloré.}}{C^4H^3ClO^4} + AzH^3 = \underset{\text{Glycollamine}}{C^4H^5AzO^4} + HCl.$$

Tous ces amides régénèrent les acides primitifs sous l'influence des alcalis et des acides en général, ou de l'acide nitreux en particulier.

11. *Dérivés par oxydation.* — A l'acide glycollique, $C^4H^4O^6$, répond un acide oxyglycollique, $C^4H^4O^8$, qui paraît résulter de l'oxydation du premier acide, opérée en passant par l'intermédiaire de son chlorure acide chloruré, ou acide acétique bichloré, $C^4H^2Cl^2O^4$:

$$C^4H^2Cl^2O^4 + 2H^2O^2 - 2HCl = C^4H^4O^8.$$

La réaction inverse serait sans doute possible.

Sous l'influence des agents oxydants, les acides formés par l'union de l'acide formique et d'un aldéhyde régénèrent cet aldéhyde ou l'acide correspondant. Ainsi l'acide lactique, $C^6H^6O^6$, reproduit l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, ou l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

12. *Dérivés chlorurés.*

Acide salicylique bromé, $C^{14}H^5BrO^6$,
Acide salicylique bichloré, $C^{14}H^4Cl^2O^6$, bibromé, $C^{14}H^4Br^2O^6$.

Ces acides chlorés peuvent être regardés comme les chlorures d'acides plus oxygénés. Ainsi, par exemple : l'acide naphtalique chloré, $C^{20}H^5ClO^6$, est peut-être le chlorure de l'acide oxynaphtalique, $C^{20}H^6O^8$:

$$C^{20}H^6O^8 = C^{20}H^5ClO^6 + H^2O^2 - HCl.$$

On n'a point encore cherché à revenir de ces acides à leurs générateurs.

(1) Synonyme : sucre de gélatine.

(2) Perkin et Duppa, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XI, p. 29; 1858. L'identité rigoureuse du composé ainsi formé avec le sucre de gélatine n'est pas absolument démontrée. Il serait utile de l'établir tout à fait par des mesures cristallographiques.

13. *Dérivés pyrogénés.* — Un acide à 6 équivalents d'oxygène, chauffé en présence d'une base, peut fournir de l'acide carbonique et un composé oxygéné :

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^6O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Phénol (1).}}{C^{12}H^6O^2},$$

le même dédoublement s'observe dans les dérivés chlorurés :

$$\underset{\text{Acide salicylique bichloré.}}{C^{14}H^4Cl^2O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Phénol bichloré.}}{C^{12}H^4Cl^2O^2},$$

et même éthérés (2) :

$$\underset{\text{Acide méthylsalicylique.}}{C^{16}H^8O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Phénol éthylique.}}{C^{14}H^8O^2}.$$

On n'est point revenu de ces dérivés pyrogénés à leurs générateurs.

Ces réactions s'appliquent surtout à l'acide salicylique et aux corps analogues.

Les acides $C^{2n}H^{2n}O^6$, traités de la même façon, devraient fournir les alcools :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2},$$

mais on n'a point réussi jusqu'ici à les dédoubler d'une manière aussi simple.

On sait seulement que l'acide lactique, lorsqu'on le détruit par la chaleur, produit de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, et de l'oxyde de carbone, C^2O^2, c'est-à-dire deux corps correspondants à ses générateurs, l'aldéhyde et l'acide formique, $C^2H^2O^4$. En même temps se forme un composé plus compliqué que l'acide lactique lui-même, à savoir l'acide citraconique, $C^{10}H^6O^8$.

On n'a pas reproduit l'acide lactique avec ce dernier corps.

---

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIII, p. 92, 102, 106, 109, 111 ; 1845.

(2) CAHOURS, même Recueil, t. X, p. 353 ; 1844.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

$C^{2n} H^{2n-14} O^8$.

Acide oxynaphtalique (1)	$C^{20} H^6 O^8$
Acide pipérique (2) (3)............	$C^{24} H^{10} O^8$

II. *Série* $C^{2n} H^{2p-2} O^8$.

$C^{2n} H^{2n-2} O^8$.

Acide oxalique..................	$C^4 H^2 O^8$
Acide malonique (2) (4)	$C^6 H^4 O^8$
Acide succinique.................	$C^8 H^6 O^8$
Acide pyrotartrique (2) (5).........	$C^{10} H^8 O^8$
Acide adipique...................	$C^{12} H^{10} O^8$
Acide pimélique..................	$C^{14} H^{12} O^8$
Acide subérique..................	$C^{16} H^{14} O^8$
Acide anchoïque..................	$C^{18} H^{16} O^8$
Acide sébacique..................	$C^{20} H^{18} O^8$

$C^{2n} H^{2n-4} O^8$.

Acide fumarique (2) (6)............	$C^8 H^4 O^8$
Acide citraconique (2) (7)..........	$C^{10} H^6 O^8$
Acide camphorique...............	$C^{20} H^{16} O^8$

(1) Cet acide, obtenu une fois par Laurent avec la naphtaline, semble répondre à l'acide naphtalique chloré, $C^{20} H^5 Cl O^6$, lequel en serait le chlorure :

$$C^{20} H^6 O^8 + HCl - H^2 O^2.$$

(2) N'a pas été formé par l'oxydation d'un alcool, d'un aldéhyde, d'un acide moins oxygéné ou d'un carbure d'hydrogène.

(3) La pipérine, principe contenu dans le poivre, est un amide dérivé de cet acide et de la pipéridine.

(4) Formé par l'oxydation de l'acide malique.

(5) Dérivé pyrogéne de l'acide tartrique. N'appartient peut-être pas à la présente série.

(6) Dérivé par déshydratation de l'acide malique et par oxydation de l'albumine. N'appartient peut-être pas à cette série.

(7) Dérivé pyrogéné de l'acide citrique et de l'acide lactique. N'appartient peut-être pas à cette série.

$C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

Acide mellique (1) (2)............. $C^8H^2O^8$

$C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

Acide pyromellique (1) (3)......... $C^{10}H^2O^8$
Acide anilique (bichloré).......... $C^{12}H^2Cl^2O^8$
Acide morintannique (1) (4)........ $C^{14}H^6O^8$
Acide orsellique (1) (5)............ $C^{16}H^8O^8$

$C^{2n}H^{2n-10}O^8$.

Acide phtalique.................... $C^{16}H^6O^8$
Acide insolinique.................. $C^{18}H^8O^8$
Acide quinovique (1) (6)........... $C^{48}H^{38}O^8$

2. On rappellera ici que les acides à 8 équivalents d'oxygène peuvent être formés par l'oxydation régulière des aldéhydes, par celle des acides moins oxygénés et aussi par l'oxydation des composés dont l'équivalent en carbone est plus élevé que celui des acides dérivés.

Trois des acides à 8 équivalents d'oxygène, les acides fumarique, choloïdique et hyocholalique, résultent de la déshydratation de certains acides renfermant 10 équivalents d'oxygène :

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^8H^4O^8} = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} - H^2O^2.$$

3. Les acides oxalique, succinique, fumarique, mellique, morintannique, orsellique, vératrique, choloïdique, hyocholalique et pipérique, existent dans la nature à l'état libre ou combiné.

(1) N'a pas été formé par l'oxydation d'un alcool, d'un aldéhyde, d'un acide moins oxygéné ou d'un carbure d'hydrogène.

(2) Extrait du mellate d'alumine naturel.

(3) Dérivé pyrogéné de l'acide mellique.

(4) Contenu dans le *Morus tinctoria*. Formule douteuse.

(5) Contenu dans diverses espèces de lichens. N'appartient peut-être pas à cette série.

(6) Extrait des quinquinas.

Les trois premiers ont été reproduits par l'art.

4. On a dit dans le § 1 de cette Section comment pouvaient être entreprises ou réalisées les expériences inverses, qui consistent à reproduire les générateurs primitifs de tous ces acides. Le seul résultat nouveau qu'il soit utile de rappeler ici est la métamorphose d'un acide renfermant 8 équivalents d'oxygène et formé par déshydratation en un acide renfermant 10 équivalents d'oxygène; c'est ce qui a été effectué dans le cas de l'acide fumarique; car on a réussi à le changer en acide malique, c'est-à-dire à revenir à l'acide générateur, en passant par l'intermédiaire d'un composé amidé (1).

5. Venons aux dérivés des acides à 8 équivalents d'oxygène. La formation de ces dérivés peut être exprimée très-brièvement en se fondant sur la remarque suivante : ces acides étant bibasiques peuvent être envisagés comme formés par la réunion de 2 équivalents d'acides monobasiques unis d'une manière indivisible. D'où résultent :

1°. Les mêmes dérivés que ceux des acides monobasiques à 4 équivalents d'oxygène, dans lesquels 2 équivalents de ces acides remplissent le même rôle, et sont modifiés de la même manière;

2°. Les composés qui résulteraient de l'union d'un dérivé d'un acide monobasique avec 1 équivalent du même acide non décomposé ou modifié d'une manière différente.

Voici un algorithme général qui résume les relations précédentes et comprend tous les cas possibles.

Soit a la formule d'un acide monobasique, et

$$d = a + x - y,$$
$$d' = a + x' - y',$$

celle de ses dérivés.

La formule d'un acide bibasique B équivaut à $(a + a)$ et fournit les dérivés équivalents à $(d + a)$, c'est-à-dire

$$B + x - y,$$

(1) DESSAIGNES, *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 433; 1850. — PASTEUR, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 30; 1852.

et à $(d + d')$, c'est-à-dire

$$B + x - y + x' - y'.$$

Ce qui comprend le cas des dérivés $B + 2x - 2y$, semblables à ceux des acides monobasiques et équivalents à $(2d)$.

Seulement il importe de remarquer que chacun des acides à 8 équivalents d'oxygène n'offre point le tableau complet des dérivés oxydés, chlorurés, nitrés, sulfuriques, etc., qui peuvent être déduits algébriquement des relations précédentes. Le peu de stabilité des composés organiques s'oppose à la réalisation de tous ces dérivés : en effet, d'un côté les acides les plus simples de la série actuelle renferment trop d'oxygène, et d'un autre côté, à mesure que le carbone augmente dans leur équivalent, les composés se prêtent à des dédoublements plus faciles et plus multipliés.

Malgré l'incertitude qui naît de ces circonstances, toutes les fois qu'il s'agit de prévoir à l'aide des formules générales un cas particulier déterminé, on va en exposer l'application à la formation des dérivés les plus essentiels, tels qu'ils sont connus par l'étude des acides oxalique, succinique, phtalique, etc.

6. *Sels.* — Les principaux sels de ces acides résultent de l'union de 1 équivalent d'acide, tantôt avec 2 équivalents de base, tantôt avec 1 seul :

Acide succinique........	$C^8H^6O^8 = C^8H^4O^6, 2HO$
Succinate neutre.................	$C^8H^4O^6, 2KO$
Succinate double.................	$C^8H^4O^6, KO, MgO$
Succinate acide	$C^8H^4O^6, KO, HO$

En d'autres termes, dans la formule de ces sels, 2 équivalents d'eau jouent le rôle basique.

C'est le caractère le plus essentiel des acides bibasiques.

Au premier aspect, il semble qu'il suffirait de diviser leur formule par 2 pour identifier ces acides avec les acides monobasiques, en effaçant les différences précédentes. Mais les caractères suivants interdisent d'opérer une semblable identification.

1°. L'éther neutre d'un acide bibasique occupe la moitié du volume gazeux de l'alcool générateur; c'est-à-dire que le volume de cet alcool qui concourt à la formation d'un volume

déterminé d'un éther bibasique, est double du volume d'alcool qui concourt à la formation du même volume d'un éther monobasique : l'alcool est deux fois plus condensé dans le premier qu'il ne l'est dans le second.

Ce caractère fondamental est indépendant de toute formule absolue, il s'observe sur les divers éthers oxaliques et carboniques :

Acide oxalique, bibasique : $C^4H^2O^8$.

Éther oxalique :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{4 volumes.}} = C^4H^2O^8 + \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{8 volumes.}} - 2H^2O^2.$$

Acide acétique, monobasique : $C^4H^4O^4$.

Éther acétique :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{4 volumes.}} = C^4H^4O^4 + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{4 volumes.}} - H^2O^2.$$

2°. Le volume gazeux occupé par le chlorure acide correspondant aux sels neutres est la moitié du volume occupé par l'acide chlorhydrique générateur.

Ce caractère est analogue aux précédents, opposé à celui d'un chlorure acide monobasique et indépendant de toute formule absolue. Il n'a été observé jusqu'ici que sur un seul chlorure bibasique, à savoir sur l'oxychlorure carbonique, $C^2Cl^2O^2$:

Carbonates neutres (bibasiques) : $C^2M^2O^6$.

Oxychlorure carbonique :

$$\underbrace{C^2Cl^2O^2}_{\text{4 volumes.}} = C^2M^2O^6 + \underbrace{2HCl}_{\text{8 volumes.}} - (M^2O^2, H^2O^2).$$

Acétates neutres (monobasiques) : $C^4H^3MO^4$.

Oxychlorure acétique :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{4 volumes.}} = C^4H^3MO^4 + \underbrace{HCl}_{\text{4 volumes.}} - (MO, HO).$$

3°. Le nitrile d'un acide bibasique occupe la moitié du volume gazeux de l'ammoniaque génératrice.

On ne connaît qu'un seul nitrile de cette espèce dont la densité gazeuse ait pu être déterminée, c'est le nitrile oxalique ou cyanogène :

Acide oxalique, bibasique : $C^4H^2O^8$.

Nitrile oxalique :

$$\underbrace{C^4Az^2}_{4\ \text{volumes.}} = C^4H^2O^8 + \underbrace{2\,AzH^3}_{8\ \text{volumes.}} - 4\,H^2O^2.$$

Acide acétique, monobasique : $C^4H^4O^4$.

Nitrile acétique :

$$\underbrace{C^4H^3Az}_{4\ \text{volumes.}} = C^4H^4O^4 + \underbrace{AzH^3}_{4\ \text{volumes.}} - 2\,H^2O^2.$$

Dans la discussion de ces densités gazeuses, on ne peut pas faire intervenir la comparaison des acides anhydres monobasiques ou bibasiques, parce que la condensation des acides anhydres à l'état gazeux est la même dans les deux cas et répond également à la proportion d'acide qui s'unit à 2 équivalents d'eau ou de base.

4°. Le nombre d'équivalents de carbone contenu dans la formule d'un acide bibasique est déterminé par les relations qui expriment sa formation au moyen de l'alcool ou de l'aldéhyde correspondant.

5°. Les acides bibasiques à 8 équivalents d'oxygène sont beaucoup moins volatils que les acides monobasiques qui leur correspondraient, si la formule des premiers acides était divisée par 2. En général, les acides bibasiques hydratés ne peuvent guère être distillés sans perdre de l'eau et, le plus souvent, sans se détruire complétement.

Il est facile de vérifier cette remarque en comparant, par exemple, l'action de la chaleur, d'un côté, sur l'acide formique, $C^2H^2O^4$, monobasique, et d'un autre côté, sur les acides oxyglycollique, $C^4H^4O^8$, et oxalique, $C^4H^2O^8$; lesquels, s'ils étaient monobasiques, répondraient, l'un à la même formule, $C^2H^2O^4$, que l'acide formique, et l'autre à la formule plus simple, C^2HO^4.

6°. Dans les sels basiques la proportion d'eau éliminée ne dépasse point en général 2 équivalents.

On peut ajouter à ces caractères :

7°. La formation régulière et générale des sels acides et des sels doubles avec les acides bibasiques, tandis qu'elle est moins caractérisée avec les acides monobasiques; celle des éthers doubles, celle des éthers acides, celle des acides amidés, celle enfin des acides pyrogénés, tous corps qui n'ont point été obtenus jusqu'ici avec les acides monobasiques.

A côté des trois séries normales de sels simples, doubles et acides, formés par les acides bibasiques, existent divers sels suracides, tels que le

Quadroxalate de potasse..... $C^4O^6, KO, 3HO$,

et divers sels doubles ou basiques plus compliqués.

Enfin à la série des sels acides normaux répond sans doute une série de sels neutres monobasiques, formés par déshydratation à la manière des pyrophosphates, doués peut-être d'une stabilité propre tout à fait analogue, et correspondants de même à un acide pyrogéné particulier. Ce dernier point reste à éclaircir.

Succinate acide : $C^8H^4O^6, KO, HO$,	Phosphate : $PO^5, 2NaO, HO$,
Sel déshydraté (inconnu) : $C^8H^4O^6, KO$.	Pyrophosphate : $PO^5, 2NaO$.

7. *Acides anhydres.* — Les acides à 8 équivalents d'oxygène, soumis à l'action directe de la chaleur, peuvent perdre 2 équivalents d'eau et former des acides anhydres :

$$\underset{\text{Acide camphorique.}}{C^{20}H^{16}O^8} = \underset{\text{Acide camphorique anhydre.}}{C^{20}H^{14}O^6} + H^2O^2.$$

Ces acides anhydres, sous l'influence de l'eau ou des alcalis, régénèrent les acides hydratés.

On n'a point préparé de dérivé formé en vertu d'une déshydratation plus profonde. L'acide camphorique, $C^{20}H^{16}O^8$,

pourrait peut-être fournir ainsi en définitive de la naphtaline, $C^{20}H^{8}$.

8. *Chlorures acides.*

Acide succinique..... $C^{8}H^{4}O^{6}, 2HO$.

Un seul chlorure de cet acide est connu :

$$C^{8}H^{4}Cl^{2}O^{4} = C^{8}H^{4}O^{6} + 2HCl - 2HO,$$

mais on peut concevoir l'existence des chlorures suivants :

$$C^{8}H^{4}ClO^{5},$$
$$C^{8}H^{4}Cl^{2}O^{4},$$
$$C^{8}H^{4}Cl^{3}O^{3},$$
$$C^{8}H^{4}Cl^{4}O^{2},$$
$$C^{8}H^{4}Cl^{5}O,$$
$$C^{8}H^{4}Cl^{6}.$$

L'acide acétique anhydre trichloré.............. $C^{4}Cl^{3}O^{3}$
l'aldéhyde perchloré......................... $C^{4}Cl^{3}ClO^{2}$
et l'éthylène perchloré........................ $C^{4}Cl^{3}Cl^{3}$
peuvent être regardés comme des chlorures de cet ordre, correspondants à l'acide oxalique...................... $C^{4}O^{6}$
mais ils n'ont point encore été formés avec cet acide.

Jusqu'ici les deux premiers n'ont point été changés en acide oxalique; mais l'éthylène perchloré donne naissance à cet acide sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse ou même sous l'influence de l'hydrate de potasse à une haute température (1).

9. *Dérivés nitrés et sulfuriques.* — Les dérivés nitrés ont été obtenus seulement avec les acides dont l'équivalent est élevé.

Acide phtalique nitré (bibasique) :

$$C^{16}H^{5}(AzO^{4})O^{8}.$$

Acide succinosulfurique (tribasique) :

$$C^{8}H^{6}S^{2}O^{14} = C^{8}H^{6}O^{8} + S^{2}O^{6}, H^{2}O^{2} - H^{2}O^{2}.$$

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 89; 1858. — GEUTHER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 174; 1859.

10. *Éthers*. — *Voir* p. 197.

Éthers neutres.

$$C^{12}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{2}O^{8} + 2\,C^{4}H^{6}O^{2} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Éther oxalique. Acide oxalique. Alcool.

Éthers doubles.

$$C^{10}H^{8}O^{8} = C^{4}H^{2}O^{8} + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Éther méthyléthyloxalique. Acide oxalique. Alcool. Alcool méthylique.

Éthers acides.

Acide éthyloxalique, monobasique :

$$C^{8}H^{6}O^{8} = C^{4}H^{2}O^{8} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2}.$$

A ces derniers éthers répondent des dérivés neutres, obtenus par déshydratation; du moins on connaît un dérivé de ce genre formé par l'acide succinique (1) :

$$C^{12}H^{8}O^{6} = C^{8}H^{6}O^{8} + C^{4}H^{6}O^{2} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Acide succinique. Alcool.

Tous ces composés éthérés régénèrent l'alcool et l'acide primitifs sous l'influence des alcalis.

11. *Amides*. — *Voir* Section IX.

Neutres.

Oxamide :

$$C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4} = C^{4}H^{2}O^{8} + 2\,AzH^{3} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

Nitrile oxalique, ou cyanogène :

$$C^{4}Az^{2} = C^{4}H^{2}O^{8} + 2\,AzH^{3} - 4\,H^{2}O^{2}.$$

Acides.

Acide succinamique :

$$C^{8}H^{7}AzO^{6} = C^{8}H^{6}O^{8} + AzH^{3} - H^{2}O^{2}.$$

Acide succinimique, ou succinimide :

$$C^{8}H^{5}AzO^{4} = C^{8}H^{6}O^{8} + AzH^{3} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

---

(1) FEHLING, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 192; 1844.

Tous ces amides régénèrent l'acide primitif sous l'influence des alcalis, des acides en général et de l'acide nitreux en particulier.

12. *Dérivés chlorurés, etc.*

Acide phtalique trichloré... $C^{16}H^{3}Cl^{3}O^{8}$.

13. *Dérivés pyrogénés.* — Ces dérivés prennent naissance :

1°. En vertu d'une déshydratation, laquelle produit les acides anhydres;

2°. En vertu d'une élimination d'acide carbonique, opérée par la chaleur seule ou avec le concours d'un alcali.

La moitié de l'oxygène peut se séparer sous cette forme; dans ce cas, le produit est généralement un acide monobasique:

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^{4}H^{2}O^{8}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Acide formique.}}{C^{2}H^{2}O^{4}}.$$

$$\underset{\text{Acide malonique.}}{C^{6}H^{4}O^{8}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}}.$$

L'acide vératrique, $C^{18}H^{10}O^{8}$, fournit en vertu de la même équation le vératrol, $C^{16}H^{10}O^{4}$, c'est-à-dire un principe neutre dont la fonction réelle est inconnue (1).

La totalité de l'oxygène peut se séparer sous forme d'acide carbonique, ce qui donne naissance à un carbure d'hydrogène:

$$\underset{\text{Acide phtalique (2).}}{C^{16}H^{6}O^{8}} = 2\,C^{2}O^{4} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}}.$$

Les problèmes inverses qui consistent à remonter des produits pyrogénés, acides, ou carbures, à l'acide primitif, ont été signalés plus haut (p. 309 et 313).

Pour les résoudre, on cherchera d'abord à reproduire l'alcool qui correspond à cet acide primitif ou tout au moins l'acide à 4 équivalents d'oxygène; puis on oxydera cet alcool ou cet acide par les méthodes générales.

---

(1) W. Merck, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 40; 1858.

(2) Si l'on réussissait à arrêter la décomposition à moitié chemin, on obtiendrait sans doute l'acide benzoïque:

$$C^{16}H^{6}O^{8} - C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4}.$$

§ 7.

Acides à 10 équivalents d'oxygène.

Alcools................	$C^{2n}H^{2p+2}O^{2}$
Acides.................	$C^{2n}H^{2p}O^{10}$

1. Ces acides sont généralement bibasiques.

$C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$.

Acide tartronique.........	$C^{6}H^{4}O^{10}$
Acide malique	$C^{8}H^{6}O^{10}$

$C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.

Acide mésoxalique	$C^{6}H^{2}O^{10}$
Acide téréchrysique	$C^{12}H^{8}O^{10}$
Acide térétinique.........	$C^{18}H^{14}O^{10}$

$C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

Acide cholestérique	$C^{16}H^{10}O^{10}$

$C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.

Acide croconique	$C^{10}H^{2}O^{10}$
Acide coménique.........	$C^{12}H^{4}O^{10}$
Acide gallique	$C^{14}H^{6}O^{10}$
Acide cholalique	$C^{48}H^{40}O^{10}$

2. Aucun de ces acides n'a été formé jusqu'ici avec les alcools correspondants, ni même avec des principes artificiels, à l'exception de l'acide croconique, lequel résulte de l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium.

Parmi ces corps, l'acide malique seul est un principe naturel; de plus, il peut être préparé par l'hydratation de l'acide fumarique, $C^{8}H^{4}O^{8}$ (1); l'acide cholalique résulte du dédoublement d'un principe biliaire; les acides tartronique, térétinique et cholestérique sont obtenus par l'oxydation de matières plus compliquées, telles que l'acide tartrique, l'essence de térébenthine et la cholestérine. Enfin, l'acide mésoxalique dérive

(1) Dessaignes et Pasteur, cités p. 341.

de l'acide urique, et l'acide coménique de l'acide méconique.

On voit que la formation régulière et systématique des acides à 10 équivalents d'oxygène laisse beaucoup à désirer.

Il est probable que ces acides pourront être obtenus prochainement par la combinaison intime de deux principes moins oxygénés, conformément aux méthodes déjà indiquées à l'occasion des acides à 6 et à 8 équivalents d'oxygène (p. 306).

Peut-être même le mode de formation d'un acide, $C^{2n}H^{2p}O^{10}$, est-il semblable en principe à celui de l'acide, $C^{2n}H^{2p-2}O^{8}$. Ce rapprochement serait du même ordre que celui qui existe entre la synthèse de l'acide lactique, compris dans la formule $C^{2n}H^{2p}O^{6}$, et la synthèse de l'acide cinnamique, compris dans la formule, $C^{2n}H^{2p-2}O^{4}$; on sait que ces acides résultent tous deux de l'union d'un aldéhyde avec un acide, $C^{2n}H^{2p}O^{4}$.

3. Les métamorphoses réciproques qui rattachent les acides à 10 équivalents d'oxygène avec les autres séries ne sont guère plus étudiées. On sait seulement que de l'acide malique on revient à l'acide fumarique, $C^{8}H^{4}O^{8}$, par déshydratation. On peut même désoxyder cet acide malique, et le changer en acide succinique :

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^{8}H^{6}O^{10}} - O^{2} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^{8}H^{6}O^{8}};$$

mais cette dernière métamorphose n'a été opérée que par la fermentation.

4. Les seuls dérivés de ces acides qui aient été étudiés avec détail sont leurs sels, leurs éthers, leurs amides et quelques dérivés pyrogénés ; leur étude se rattache aux mêmes généralités et aux mêmes types de formules que celle des dérivés des acides à 8 équivalents d'oxygène. Il en est sans doute de même des dérivés oxydés, chlorurés, pyrogénés, etc., si ce n'est que l'existence de ces dérivés devient de moins en moins probable, en raison du peu de stabilité des acides générateurs. Cette stabilité semble décroître à mesure que s'augmente la proportion d'oxygène.

La régénération de ces acides au moyen de leurs sels, de leurs éthers, de leurs amides, peut être effectuée par les méthodes ordinaires ; mais on n'a point tenté de les reproduire avec leurs dérivés formés par oxydation ou par élimination d'acide carbonique.

§ 8.

1. *Acides à 12 équivalents d'oxygène :*

$C^{2n} H^{2n-2} O^{12}$.

Acide tartrique, bibasique	$C^8 H^6 O^{12}$
Acide quinique	$C^{14} H^{12} O^{12}$
Acide anisoïque	$C^{20} H^{18} O^{12}$

$C^{2n} H^{2n-6} O^{12}$.

Acide aconitique, tribasique	$C^{12} H^6 O^{12}$

$C^{2n} H^{2n-10} O^{12}$.

Acide chélidonique, tribasique	$C^{14} H^4 O^{12}$
Acide hémipinique, bibasique	$C^{20} H^{10} O^{12}$

2. *Acides à 14 équivalents d'oxygène :*

Acide citrique, tribasique	$C^{12} H^8 O^{14}$
Acide méconique, tribasique	$C^{14} H^4 O^{14}$

3. *Acides à 16 équivalents d'oxygène :*

Acides mucique et saccharique, bibasiques.	$C^{12} H^{10} O^{16}$

Etc.

4. Aucun de ces acides n'a été formé régulièrement avec un alcool ou un acide correspondant moins oxygéné. Seul, l'acide anisoïque résulte de l'oxydation d'un aldéhyde qui renferme la même proportion de carbone.

Les acides tartrique, aconitique, chélidonique, citrique, méconique, quinique, existent dans la nature. L'acide aconitique peut être formé artificiellement en déshydratant l'acide citrique (1), et l'acide tartrique en oxydant le sucre de lait (2). Les acides hémipinique, mucique et saccharique sont des produits d'oxydation.

(1) DAHLSTRÖM; 1834. *Voir* Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V. p. 136, édition française; 1849.

(2) LIEBIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 256; 1859.

Il est très-probable que les acides précédents pourront être formés par la combinaison intime de deux ou trois principes moins oxygénés, conformément aux méthodes déjà signalées (p. 306). Cette formation sera d'autant plus intéressante, que ces acides fournissent les exemples les mieux caractérisés d'acides organiques tribasiques.

5. On n'exposera pas en détail les dérivés de ces acides, peu étudiés pour la plupart; leur formation pourrait être prévue en généralisant les faits qui concernent les acides à 2, 4, 6, 8 équivalents d'oxygène. Toutefois, comme plusieurs des acides à 12 et à 14 équivalents d'oxygène jouissent des propriétés des acides tribasiques, on croit utile de faciliter ces prévisions en indiquant d'une manière générale quelles relations normales peuvent exister entre un acide tribasique et les corps auxquels il donne naissance.

Un acide tribasique peut être envisagé comme formé par la réunion de 3 équivalents d'acides monobasiques, unis d'une manière indivisible. D'où résultent, dans les limites des conditions de stabilité :

1°. Les mêmes dérivés que ceux des acides monobasiques, dans lesquels 3 équivalents de ces acides remplissent le même rôle et sont modifiés de la même manière;

2°. Les composés qui résultent de l'union d'un dérivé d'un acide monobasique avec 2 équivalents du même acide non décomposés, ou avec deux équivalents du même acide modifiés tous deux de la même manière;

3°. Les composés qui résultent de l'union de deux dérivés d'un acide monobasique, soit identiques, soit différents, avec 1 équivalent du même acide non décomposé, ou avec 1 équivalent du même acide modifié d'une manière différente.

On peut exprimer tout ceci par un algorithme simple et général. Soit a la formule d'un acide monobasique, et T celle d'un acide tribasique, T équivaut à $(a+a+a)$.

Soient maintenant

$$d = a + x - y,$$
$$d' = a + x' - y',$$
$$d'' = a + x'' - y'',$$

les formules de trois dérivés quelconques de l'acide monobasique, les dérivés de l'acide tribasique répondront à

$$a + a + d,$$
$$a + d + d',$$
$$d + d' + d'',$$

c'est-à-dire qu'ils seront exprimés par les formules

$$T + x - y,$$
$$T + x - y + x' - y',$$
$$T + x - y + x' - y' + x'' - y''.$$

Voici quelques exemples propres à préciser l'application de ces idées.

6. *Sels.*— A un acide tribasique, à l'acide citrique par exemple, répondent trois séries de sels :

Acide citrique.. $C^{12}H^8O^{14}$ =	$C^{12}H^5O^{11}$, 3HO
Citrates neutres...........	$C^{12}H^5O^{11}$, 3MO
Citrates acides............	$C^{12}H^5O^{11}$, 2MO, HO
Citrates biacides..........	$C^{12}H^5O^{11}$, MO, 2HO

Dans ces sels, 3 équivalents d'eau jouent le rôle basique.

On conçoit l'existence de citrates neutres à trois bases différentes, et celle de citrates acides à deux bases distinctes. On conçoit également que les citrates monoacides puissent perdre 1 équivalent d'eau en formant des sels particuliers, bibasiques, analogues aux pyrophosphates; que les citrates biacides puissent perdre 2 équivalents d'eau en formant des sels particuliers, monobasiques, analogues aux métaphosphates; mais ces deux séries sont encore inconnues.

7. *Acides anhydres.* — A un acide tribasique doivent répondre trois acides formés par déshydratation, avec perte de 1, 2, 3 équivalents d'eau ; sans parler des corps formés en vertu d'une déshydratation plus profonde.

8. *Chlorures acides.* — A un acide tribasique répondent trois chlorures acides principaux, formés par la combinaison de 1, 2, 3 équivalents d'hydracide.

On ne connaît aucun exemple du premier chlorure.

On a préparé le second avec l'acide citrique, et le troisième

avec l'acide cyanurique, acide tribasique azoté dont il n'a pas été que stionjusqu'ici :

$$\underset{\text{Chlorure cyanurique.}}{C^6Az^3Cl^3} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^6Az^3O^3, 3HO} + 3HCl - 3H^2O^2.$$

9. *Éthers.* — Trois éthers :

Un éther neutre, trialcoolique, correspondant au sel neutre tribasique ;

Un éther monoacide, bialcoolique, correspondant au sel monoacide bibasique ;

Un éther biacide, monoalcoolique, correspondant au sel biacide monobasique.

10. *Amides.* — *Voir* Section IX.

A chaque sel ammoniacal tribasique, bibasique, monobasique, répondent deux amides formés par la perte, soit de 2, soit de 4 équivalents d'eau pour chaque équivalent d'ammoniaque contenu dans le sel.

11. *Dérivés pyrogénés.* — Un acide tribasique peut perdre :

1°. 2 équivalents d'acide carbonique, en formant un acide bibasique :

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^{12}H^6O^{12}} - C^2O^4 = \underset{\text{Acide citraconique.}}{C^{10}H^6O^8}.$$

2°. 4 équivalents d'acide carbonique, en formant un acide monobasique :

$$\underset{\text{Acide méconique.}}{C^{14}H^4O^{14}} - 2C^2O^4 = \underset{\text{Acide pyroméconique.}}{C^{10}H^4O^6}.$$

3°. 6 équivalents d'acide carbonique, en formant un corps neutre. Ce cas n'a point encore été réalisé.

Le retour des corps pyrogénés à leurs générateurs n'a pas été tenté.

§ 9.

Acides conjugués.

1. Les substances organiques peuvent se combiner avec les acides minéraux et même avec les acides organiques, en formant des acides nouveaux, désignés sous le nom d'acides conjugués.

L'acide sulfurique par exemple forme avec les carbures

d'hydrogène, avec les alcools, avec les acides simples, etc., des acides conjugués, dont il a été question dans les Sections précédentes.

Les dérivés nitrés auxquels donne naissance l'acide nitrique, en s'unissant aux acides organiques, jouent également le rôle d'acides conjugués.

Il en est de même des éthers acides, des amides acides, des combinaisons des acides organiques les uns avec les autres, de leurs combinaisonsavec les aldéhydes, etc. On a pu voir dans le § 2 de la présente Section que tous les acides organiques peuvent être regardés comme dérivés de cette façon des carbures, des aldéhydes ou des autres acides.

2. La formation des acides conjugués s'opère directement ou sous l'influence de l'état naissant; elle a lieu suivant des rapports simples et d'ordinaire à équivalents égaux; elle est en général accompagnée par l'élimination des éléments de l'eau.

3. Mais on ne réussit pas toujours à résoudre le problème inverse, c'est-à-dire à fixer de nouveau cette eau sur l'acide conjugué, de façon à reproduire les corps générateurs.

A la vérité, cette reproduction s'opère facilement quand il s'agit des acides éthérés et amidés; mais les composés sulfuriques et nitrés compris en dehors de cette catégorie, aussi bien que la plupart des acides conjugués dérivés des carbures, des aldéhydes, etc., ne paraissent pas susceptibles de se dédoubler directement, et sous de simples influences d'hydratation. Leurs éléments forment un ensemble très-stable, et qui se comporte dans toutes les réactions comme un groupement unique et défini.

De là deux catégories d'acides conjugués qu'il est essentiel de ne pas confondre : les uns aptes à se dédoubler avec fixation d'eau, à la manière des éthers; les autres privés de cette faculté, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire formés par une union plus intime de leurs générateurs.

Cette distinction est d'autant plus essentielle que, si on la néglige, on jette une grande confusion dans l'histoire de tous les acides, et l'on est exposé à confondre perpétuellement les propriétés de certains composés isomères formés au moyen des mêmes corps et en vertu de la même équation, tels que l'acide éthylènosulfurique et l'acide éthylsulfurique par exemple.

La même distinction joue un rôle extrêmement important dans la synthèse des principes organiques, puisque le groupe de ces acides conjugués qui comprend les composés formés par l'union la plus intime de leurs générateurs, paraît embrasser à quelques égards tous les acides réputés simples.

La formation des acides conjugués qui dérivent des diverses catégories de principes carbonés a été exposée avec détails à l'occasion de chacune de ces catégories. Sans y revenir, on va se borner ici à indiquer une relation assez générale entre la capacité de saturation d'un acide conjugué et celle de ses générateurs.

4. Cette capacité de saturation peut être déduite de la possibilité de neutraliser un acide hydraté, organique ou minéral, par suite de son union à une matière organique, lorsque cette union s'opère avec élimination des éléments de l'eau. Le principe carboné remplace une proportion de base équivalente vis-à-vis de l'acide auquel il s'unit. La basicité de l'acide résultant, c'est-à-dire le nombre d'équivalents de base auxquels il peut se combiner, diminue donc en raison directe du nombre d'équivalents de matière organique déjà combinés avec l'acide primitif. On va donner la formule la plus simple et la plus générale qui réponde à cette relation (1).

La basicité d'un acide conjugué est la somme des basicités des corps générateurs, diminuée d'une unité pour chaque double équivalent d'eau éliminé au moment de la combinaison :

$$B = b + b' - n.$$

Par exemple, l'acide sulfacétique, formé par l'union de 1 équivalent d'acide acétique, monobasique, et de 1 double équivalent d'acide sulfurique, bibasique, avec séparation de 2 équivalents d'eau, est un acide bibasique :

$$\underset{1}{C^4H^4O^4} \underset{+}{+} \underset{2}{S^2O^6, 2HO} \underset{-}{-} \underset{1}{H^2O^2} \underset{=}{=} \underset{2}{C^4H^2S^2O^8, 2HO}.$$

L'acide benzoïque nitré, formé par l'union de 1 équivalent

(1) GERHARDT (*Précis de Chimie organique*, t. I, p. 102; 1844), a donné une formule analogue, mais sans tenir compte de l'eau éliminée. M. Strecker a réparé cette omission. (*Jahresb. von Liebig für* 1848, p. 609.)

d'acide benzoïque, monobasique, et de 1 équivalent d'acide nitrique, monobasique, avec élimination de 2 équivalents d'eau, est un acide monobasique :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + AzO^{5}, HO - H^{2}O^{2} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3}, HO.$$
$$1 \quad + \quad 1 \quad - \quad 1 \quad = \quad 1$$

Les acides éthylsulfurique et éthylènosulfurique, tous deux formés par l'union de 1 double équivalent d'acide sulfurique, corps bibasique, et de 1 équivalent d'alcool, corps neutre, avec élimination de 2 équivalents d'eau, sont monobasiques :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + S^{2}O^{6}, 2HO - H^{2}O^{2} = C^{4}H^{5}S^{2}O^{7}, HO.$$
$$0 \quad + \quad 2 \quad - \quad 1 \quad = \quad 1$$

De même l'acide benzinodisulfurique est bibasique :

$$C^{12}H^{6} + 2(S^{2}O^{6}, 2HO) - 2H^{2}O^{2} = C^{12}H^{4}S^{4}O^{10}, 2HO.$$
$$0 \quad + \quad 4 \quad - \quad 2 \quad = \quad 2$$

Cette loi s'applique non-seulement aux acides conjugués, mais encore à tous les composés neutres formés par l'union d'une matière neutre avec un acide organique, ou même par l'union de deux matières neutres; elle comprend dès lors les éthers, les composés nitrés et sulfuriques neutres, et une foule d'autres.

Éther acétique :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{8}H^{8}O^{4}.$$
$$0 \quad + \quad 1 \quad - \quad 1 \quad = \quad 0$$

Benzinosulfuride :

$$2C^{12}H^{6} + (S^{2}O^{6}, H^{2}O^{2}) - 2H^{2}O^{2} = C^{24}H^{10}S^{2}O^{4}.$$
$$0 \quad + \quad 2 \quad - \quad 2 \quad = \quad 0$$

Naphtaline trinitrée :

$$C^{20}H^{8} + 3(AzO^{5}, HO) - 3H^{2}O^{2} = C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{3}.$$
$$0 \quad + \quad 3 \quad - \quad 3 \quad = \quad 0$$

Les relations précédentes n'ont un sens absolu et défini que lorsqu'il s'agit des composés formés par les acides puissants, par l'acide sulfurique en particulier. Mais s'il s'agit des composés formés par des acides faibles ou par des corps dont la

capacité de saturation est mal caractérisée, la même incertitude s'étend à la basicité de leurs combinaisons. Cette remarque s'applique notamment aux acides conjugués dérivés des aldéhydes, des phénols et des acides à 6 équivalents d'oxygène.

La capacité de saturation des acides amidés est également mal définie. Elle ne présente aucune relation fixe et se soustrait à la loi précédente; ce qui est d'autant moins surprenant qu'un même amide peut souvent jouer à volonté le rôle acide et le rôle alcalin.

SECTION IX.

AMIDES ET COMPOSÉS CYANIQUES.

§ 1.

1. L'ammoniaque s'unit aux acides, aux aldéhydes, aux alcools, avec élimination des éléments de l'eau; d'où résultent des composés particuliers désignés sous le nom générique d'*amides* (1).

Parmi les amides, les uns sont doués de propriétés alcalines aussi caractérisées que celle de l'ammoniaque elle-même. Telles sont principalement les amides dérivés des alcools. L'histoire de ces amides alcooliques a été retracée dans la Section V. On a signalé dans la Section VII les amides dérivés des aldéhydes, lesquels manifestent également dans un grand nombre de cas des propriétés alcalines.

Les autres amides, dérivés des acides, sont tantôt neutres, tantôt acides, le plus souvent aptes à jouer à volonté le rôle des acides ou celui des alcalis, suivant les composés auxquels on les oppose dans l'acte de la combinaison.

Tous ces amides se forment par l'action de l'ammoniaque libre ou naissante sur les diverses matières organiques. L'ammoniaque peut s'unir ainsi à la fois à plusieurs équivalents du même composé ou bien à plusieurs composés différents. Dans

(1) Le mot amide est regardé comme masculin dans le cours de cet ouvrage, à cause de l'étymologie de sa terminaison (*ide* pour *oïde*).

le dernier cas, tantôt l'union avec ces équivalents multiples s'opère simultanément, tantôt elle s'opère par degrés successifs : un composé amidé, neutre, acide ou alcalin, se forme tout d'abord par la combinaison de l'ammoniaque avec un premier principe oxygéné, puis il s'unit à un second principe oxygéné, etc.

On indiquera à l'occasion des amides dérivés des acides monobasiques les méthodes les plus générales à l'aide desquelles on réalise la formation des composés amidés.

2. L'ensemble des résultats qui vont être exposés conduit à regarder toute matière azotée produite sous l'influence de la vie comme une sorte d'amide, engendrée en définitive par la combinaison de l'ammoniaque avec les substances non azotées.

Cette induction générale est d'une grande importance au point de vue de la reconstitution synthétique des corps azotés naturels; car l'étude des composés quaternaires, formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, se trouve dès lors simplifiée et réduite en principe à celle des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. C'est ainsi que l'on a réussi à reproduire synthétiquement un grand nombre de matières azotées, telles que l'urée, le sucre de gélatine ou glycollammine, la leucine, l'acide hippurique, la taurine, etc.

3. Pour opérer ces synthèses, il est nécessaire de mettre d'abord en évidence la constitution véritable des matières azotées; il faut pouvoir décomposer les amides naturels et artificiels et en séparer les éléments de l'ammoniaque, afin de remonter jusqu'aux générateurs.

Cette transformation peut être opérée dans un grand nombre de cas par deux méthodes essentiellement différentes : tantôt on élimine l'ammoniaque en nature, tantôt on la détruit au sein du composé qui la renferme en puissance.

1°. Pour éliminer en nature l'ammoniaque génératrice d'un amide, on traite cet amide par l'eau, avec le concours des alcalis minéraux ou des acides puissants. Sous ces influences, l'amide fixe les éléments de l'eau et reproduit le composé oxygéné primitif et l'ammoniaque. Si c'est sous l'influence d'une base qu'on les fait reparaître, et si le composé oxygéné est de nature acide, il demeure combiné à la base. Mais si l'on

opère la régénération à l'aide d'un acide minéral, c'est l'ammoniaque qui lui demeure unie. Voici quelques exemples :

Oxamide et eau :

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^4H^4Az^2O^4} + 2\,H^2O^2 = \underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{C^4H^2O^8,\ 2\,AzH^3}.$$

Oxamide et potasse :

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^4H^4Az^2O^4} + 2(KO,\ HO) = \underset{\text{Oxalate de potasse.}}{C^4K^2O^8} + 2\,AzH^3.$$

Oxamide et acide sulfurique :

$$\left.\begin{matrix}\underset{\text{Oxamide}}{C^4H^4Az^2O^4}\\ +\,2\,H^2O^2 + 2(SO^3,\ HO)\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8}\\ +\,2(SO^3,\ AzH^3,\ HO).\end{matrix}\right.$$

Ces procédés, fondés sur l'emploi des agents d'hydratation, s'appliquent surtout aux amides dérivés des composés acides; ils ne réussissent pas également bien vis-à-vis de tous les amides. Ceux qui dérivent des composés neutres, les amides alcalins en particulier, ne se dissocient pas sous les mêmes influences, si ce n'est dans des conditions de destruction totale.

2°. L'oxydation permet très-souvent d'éliminer l'azote des amides, en y détruisant les éléments de l'ammoniaque.

Parmi les divers procédés tirés de cette méthode, il en est un plus particulièrement efficace. Il est fondé sur la réaction bien connue en vertu de laquelle l'acide nitreux oxyde l'ammoniaque avec formation d'eau et d'azote libre :

$$AzH^3 + AzO^3 = 3\,HO + 2\,Az.$$

Ce même acide nitreux, réagissant sur un amide, y brûle, dans la plupart des cas, les éléments de l'ammoniaque, avec formation d'azote libre et des éléments de l'eau, et ces derniers concourent à la régénération de la matière oxygénée. C'est ainsi que l'asparagine peut être changée en acide malique (1) :

$$\underset{\text{Asparagine}}{C^8H^8Az^2O^6} + 2\,AzO^3 = \underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} + 2\,HO + 4\,Az.$$

Ce procédé, malgré sa généralité, ne réussit cependant point

---

(1) PIRIA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 174; 1848.

toujours ; car il exige que le principe organique qui prend naissance ne soit pas susceptible d'être oxydé ou détruit par l'acide nitreux. Malheureusement cette réserve s'oppose à son emploi dans un grand nombre de circonstances, surtout quand il s'agit de composés délicats. C'est ainsi que l'on est empêché d'y recourir lorsque l'on cherche à mettre en évidence, par voie d'analyse, la constitution de la plupart des principes azotés naturels.

4. On va maintenant tracer le tableau général des formules des amides qui dérivent des acides monobasiques, bibasiques et tribasiques.

On signalera ensuite les alcalamides ou amides dérivés des divers alcalis organiques, conformément aux mêmes lois que les amides dérivés directement de l'ammoniaque.

Puis viendront les applications de la théorie générale des amides à la formation d'un grand nombre de composés azotés qui se trouvent dans les êtres organisés.

Comme premier exemple de ces applications, on indiquera d'abord une synthèse particulière, celle de la taurine, expérience fort intéressante par la discussion qui conduit à la réaliser.

La plupart des autres synthèses de produits naturels se rattachent aux amides dérivés des acides qui contiennent 6 équivalents d'oxygène. Leur étude conduit à former le sulfocyanate de potasse, principe qui se trouve dans la salive, l'éther allylsulfocyanique ou essence de moutarde, la glycollammine ou sucre de gélatine ; la leucine, l'acide hippurique, l'urée, tous principes qui appartiennent à l'économie animale. De plus, elle fait espérer la synthèse des acides de la bile, celle de l'acide urique et de ses dérivés, celle de l'allantoïne, de la sarcine, de la xanthine, de la guanine, de l'acide inosique, de la caféine, de la théobromine, etc., c'est-à-dire d'un grand nombre de composés azotés très-divers et très-importants qui ont été rencontrés dans les végétaux et dans les animaux.

Les amides des acides à 8 équivalents d'oxygène semblent également comprendre deux autres principes naturels, la tyrosine et l'asparagine.

On terminera par un résumé de l'histoire des composés cyaniques, en les représentant comme des amides dérivés de l'a-

cide formique et de l'acide carbonique, ce qui fournit une nouvelle application des mêmes théories générales.

§ 2.

Amides des acides monobasiques (1).

A un acide monobasique répondent :

1°. Un amide formé à équivalents égaux, avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + AzH^3 - H^2O^2.$$

Cet amide se prépare par l'action de la chaleur sur le sel ammoniacal (2), ou sur le sel de soude mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque (3) :

$$\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3NaO^4} + AzH^3, HCl = \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^5AzO^2} + NaCl + H^2O^2.$$

Il se produit également par l'action de l'ammoniaque Sur l'acide anhydre (4) :

$$\underset{\text{Acide benzoïque anhydre.}}{2C^{14}H^5O^3} + 2AzH^3 = \underset{\text{Benzamide.}}{C^{14}H^7AzO^2} + \underset{\text{Benzoate.}}{C^{14}H^6O^4, AzH^3}.$$

Sur le chlorure acide (5) :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque.}}{C^{14}H^5ClO^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Benzamide.}}{C^{14}H^7AzO^2} + AzH^3, HCl.$$

Sur un éther du même acide (6) :

$$\underset{\text{Éther butyrique.}}{C^{12}H^{12}O^4} + AzH^3 = \underset{\text{Butyramide.}}{C^8H^9AzO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}.$$

---

(1) *Voir* GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 735 à 790; 1856. — HOFMANN, *On ammonia and its derivatives*, dans *Quarterly Journal of the Chemical Society*; 1859.

(2) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIV, p. 129; 1830. — KUNDIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 277; 1858.

(3) PETERSEN, même Recueil, t. CVII, p. 331; 1858.

(4) PELOUZE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 261; 1845. — GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 303; 1853.

(5) LIEBIG et WOHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 293; 1832.

(6) LIEBIG dans *Jahresb. von Berzelius* pour 1834, t. XV, p. 361; édition allemande.

Sur un composé glycérique du même acide (1) :

$$C^{14}H^{14}O^{8} + AzH^{3} = C^{8}H^{9}AzO^{2} + C^{6}H^{8}O^{6}.$$
Monobutyrine. Butyramide. Glycérine.

Et généralement sur les corps capables de présenter l'acide à l'état naissant.

Cet amide reproduit facilement l'acide et l'ammoniaque générateurs.

2°. Un amide formé à équivalents égaux, avec élimination de 4 équivalents d'eau, et désigné sous le nom de *nitrile* :

$$C^{4}H^{3}Az = C^{4}H^{4}O^{4} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2}.$$
Nitrile acétique. Acide acétique.

Quand il dérive de la série des acides à 4 équivalents d'oxygène ce nitrile est exempt d'oxygène; s'il est formé par un acide $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, il est identique avec l'éther cyanhydrique de l'alcool inférieur (2) :

$$C^{4}H^{3}Az = C^{2}H^{4}O^{2} + C^{2}AzH - H^{2}O^{2}.$$
Nitrile acétique. Alcool méthylique. Acide cyanhydrique.

On l'obtient en déshydratant l'amide précédent.

Sous l'influence des alcalis, il reproduit l'acide et l'ammoniaque primitifs.

3°. Un amide formé par l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent d'ammoniaque, avec élimination de 4 équivalents d'eau; c'est un *amide secondaire* :

$$C^{8}H^{7}AzO^{4} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2}.$$
Diacétamide (3) Acide acétique.

Ce corps se prépare au moyen de l'amide primaire et d'un chlorure acide :

$$C^{4}H^{5}AzO^{2} + C^{4}H^{3}ClO^{2} = C^{8}H^{7}AzO^{4} + HCl.$$
Amide primaire. Chlorure acétique. Amide secondaire.

---

(1) BOULLAY, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. V, p. 329; 1844.— BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 312; 1854.

(2) DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC, *Comptes rendus*, t. XXV, p. 383, 442 et 474; 1847.

(3) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 321; 1857.

On conçoit également la formation d'amides secondaires soit avec élimination de 2 équivalents d'eau, soit avec élimination de 6 et de 8 équivalents d'eau. Mais on ne connaît jusqu'ici aucun exemple de ces divers composés dans l'histoire des acides monobasiques.

Au lieu de 2 équivalents du même acide, on peut combiner par la même méthode deux acides différents avec 1 seul équivalent d'ammoniaque; ce qui constitue toute une classe d'amides doubles (1) :

$$\underset{\text{Amide double.}}{C^{26}H^{11}AzS^2O^6} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Les amides secondaires, traités par les alcalis, fixent les éléments de l'eau et reproduisent leurs générateurs.

4°. Des amides formés par l'union de 3 équivalents d'acide monobasique et de 1 seul équivalent d'ammoniaque, avec élimination de 2, 4, 6, 8, 10, 12 équivalents d'eau. Ce sont des *amides tertiaires*.

Aucun de ces amides n'a été obtenu par l'union d'un acide unique avec l'ammoniaque; mais on a produit des amides tertiaires (2) formés par deux et par trois acides différents, avec élimination de 6 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Amide double.}}{C^{40}H^{15}AzS^2O^8} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{2C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} + AzH^3 - 3H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Amide triple.}}{C^{30}H^{13}AzS^2O^8} = \left\{ \begin{array}{c} \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} \\ + \underset{\text{Acide benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} \end{array} \right\} + AzH^3 - 3H^2O^2.$$

Les amides tertiaires se forment dans la réaction des chlorures acides sur les sels d'argent des amides secondaires.

Les alcalis les décomposent en reproduisant l'ammoniaque et les acides générateurs.

5°. Des amides formés par l'union de 3 équivalents d'acide

(1) Gerhardt et Chiozza, dans le *Traité de Chimie organique* du premier auteur, t. III, p. 74; 1854.

(2) Gerhardt, *loco citato*.

monobasique et de 2 équivalents d'ammoniaque, avec élimination de 2, 4, 6, etc. équivalents d'eau.

Le seul exemple connu est un amide acétique (1) :

$$C^{12}H^{12}Az^{2}O^{6} = 3\,C^{4}H^{4}O^{4} + 2\,AzH^{3} - 3\,H^{2}O^{2}.$$

Jusqu'ici on n'a point obtenu d'amides renfermant plus de 3 équivalents d'acides monobasiques pour 1 équivalent d'ammoniaque. Mais on connaît :

6°. Un amide formé par l'union de 1 seul équivalent d'acide et de 2 équivalents d'ammoniaque (2); c'est un alcali :

$$\underset{\text{Acédiammine.}}{C^{4}H^{6}Az^{2}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^{4}H^{4}O^{4}} + 2\,AzH^{3} - 2\,H^{2}O^{2}.$$

En résumé, voici le tableau général des amides connus ou probables des acides monobasiques.

Soit A la formule de l'acide, N celle de l'ammoniaque $= AzH^3$, H celle de l'eau éliminée $= H^2O^2$:

1°. AMIDES MONOAMMONIACAUX.

I. *Amides primaires.*

1. Amide primaire du premier ordre ou amide proprement dit :

$$A + N - H.$$

2. Amide primaire du deuxième ordre ou nitrile :

$$A + N - 2H.$$

II. *Amides secondaires.*

1. Amide secondaire du premier ordre :

$$2A + N - H.$$

2. Amide secondaire du deuxième ordre :

$$2A + N - 2H.$$

---

(1) STRECKER, *loco citato.*

(2) STRECKER, *loco citato.*

Amides secondaires doubles du premier ordre et du deuxième ordre :

$$A + A' + N - 1, 2H.$$

III. *Amides tertiaires.*

1. Amide tertiaire du premier ordre :

$$3A + N - H.$$

2. Amide tertiaire du deuxième ordre :

$$3A + N - 2H.$$

3. Amide tertiaire du troisième ordre :

$$3A + N - 3H.$$

Amides tertiaires doubles du premier, du deuxième et du troisième ordre :

$$2A + A' + N - 1, 2, 3H.$$

Amides tertiaires triples :

$$A + A' + A'' + N - 1, 2, 3H.$$

2°. Amides biammoniacaux.

$$A + 2N - 1, 2H,$$
$$2A + 2N - 1, 2, 3, 4H,$$
$$3A + 2N - 1, 2, 3, 4, 5, 6H,$$
Etc., etc.

On remarquera que les amides formés par 2 et par 3 équivalents d'acide peuvent être considérés comme résultant de la combinaison successive d'un amide simple ou double avec une nouvelle proportion d'acide. Les amides biammoniacaux peuvent aussi être regardés comme produits par la combinaison de deux amides monoammoniacaux. Dans les deux cas, cette opinion s'accorde avec la marche graduelle des décompositions; elle explique divers phénomènes de métamérie par l'ordre relatif des combinaisons. Aussi est-ce l'ordre de ces combinaisons, tel que l'analyse le révèle, qu'il faut surtout s'efforcer de reproduire inversement dans la synthèse des composés naturels.

Chacun des amides précédents donne naissance à des dérivés particuliers ; la plupart s'unissent aux oxydes métalliques

en formant des composés salins; beaucoup se combinent également à l'acide chlorhydrique et aux acides minéraux puissants.

Les nitriles surtout produisent de nombreuses combinaisons, comme on peut en juger par le tableau suivant :

Acétonitrile	C^4H^3Az
Acétonitrile sulfhydrique....	$C^4H^5AzS^2 = C^4H^3Az + H^2S^2$
Acétonitrile chlorhydrique...	$C^4H^4AzCl = C^4H^3Az + HCl$
Acétonitrile acétique (1).....	$C^8H^7AzO^4 = C^4H^3Az + C^4H^4O^4$
Acétonitrile hydraté (2)	$C^4H^5AzO^2 = C^4H^3Az + H^2O^2$
Acétonitrile ammoniacal (3)..	$C^4H^6Az^2 = C^4H^3Az + AzH^3$
Etc.	

Il est utile de remarquer encore que le nitrile formique est identique avec l'acide cyanhydrique. Peut-être tous les autres nitriles, traités convenablement, pourront-ils fournir des composés analogues aux cyanures, au cyanogène et à leurs dérivés.

§ 3.

Amides des acides bibasiques.

Tout acide bibasique peut être regardé comme représentant 2 équivalents d'acide monobasique intimement unis. Tantôt ces 2 équivalents jouent tous deux le même rôle, et l'acide bibasique fournit précisément les mêmes dérivés qu'un acide monobasique; seulement les proportions d'eau, de base, d'ammoniaque, etc., entrées en réaction sont doublées relativement à un même nombre d'équivalents d'acide.

Tantôt, au contraire, les composés formés par un acide bibasique peuvent être assimilés aux dérivés d'un seul équivalent d'acide monobasique combinés à un second équivalent du même acide demeuré libre.

Tantôt enfin les composés formés par un acide bibasique peuvent être assimilés aux dérivés d'un seul équivalent d'acide monobasique, combinés avec des dérivés différents,

(1) Synonyme : diacétamide.
(2) Synonyme : acétamide.
(3) Synonyme : acédiammine.

lesquels résultent également d'un seul équivalent du même acide.

Soit donc a la formule d'un acide monobasique et soit $B = (a + a)$ celle d'un acide bibasique.

Soient :

$$d = na + m\,AzH^3 - p\,H^2O^2,$$

et

$$d' = na + m'\,AzH^3 - p'\,H^2O^2,$$

les formules de deux amides normaux engendrés par un acide monobasique ;

B formera les amides équivalents à $d + a$ et à $d + d'$, c'est-à-dire :

$$nB + m\,AzH^3 - p\,H^2O^2,$$

et

$$nB + (m + m')\,AzH^3 - (p + p')\,H^2O^2.$$

Ces formules comprennent tous les cas possibles. Elles ramènent la théorie des amides dérivés des acides bibasiques à celle des amides dérivés des acides monobasiques.

Voici quelques-unes de leurs applications.

1°. Amides biammoniacaux. — Ces amides sont formés suivant la même loi que les amides monoammoniacaux des acides monobasiques, car ils dérivent du sel ammoniacal neutre, lequel renferme, dans le cas présent, 2 équivalents d'ammoniaque.

Dans leurs symboles, B représente la formule d'un acide bibasique hydraté; N représente AzH^3; H représente H^2O^2.

I. *Amides primaires.*

1. Amide proprement dit ou du premier ordre :

$$B + 2N - 2H.$$

2. Amide du deuxième ordre ou nitrile :

$$B + 2N - 2.2H.$$

1. $\underset{\text{Oxamide.}}{C^4H^4Az^2O^4} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$

2. $\underset{\text{Nitrile oxalique (1).}}{C^4Az^2} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + 2AzH^3 - 4H^2O^2.$

(1) Synonyme : cyanogène.

Ces amides se préparent comme ceux des acides monobasiques et se résolvent dans leurs générateurs par les mêmes méthodes.

La plupart des nitriles bibasiques sont inconnus; peut-être ne réalisent-ils point en général les conditions de stabilité nécessaires à leur existence.

II. *Amides secondaires.*

1. Amide du premier ordre ou acide amidé :

$$2B + 2N - 2H \quad \text{ou} \quad B + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre ou imide :

$$2B + 2N - 2.2H \quad \text{ou} \quad B + N - 2H.$$

Amides doubles dérivés de deux acides bibasiques :

$$B + B' + 2N - 2,4H.$$

Amides doubles dérivés d'un acide bibasique et d'un acide monobasique :

$$B + 2a + 2N - 2,4H \text{ (1), etc.}$$

1. $C^8H^7AzO^6 = C^8H^6O^8 + AzH^3 - H^2O^2.$
Acide succinamique. — Acide succinique.

2. $C^8H^5AzO^4 = C^8H^6O^8 + AzH^3 - 2H^2O^2.$
Succinimide. — Acide succinique.

III. *Amides tertiaires.*

Premier, deuxième et troisième ordres :

$$3B + 2N - 2.1, 2, 3H.$$
$$2B + 2a + 2N - 2.1, 2, 3H \quad \text{ou} \quad B + a + N - 1, 2, 3H.$$
$$B + 2a + 2a' + 2N - 2.1, 2, 3H.$$

Amide tertiaire du deuxième ordre :

$C^{24}H^4Az^2O^{16} = 3C^8H^2O^8 + 2AzH^3 - 2.2H^2O^2.$
Acide trimellamique (2). — Acide mellique.

---

(1) $2a = 2$ équivalents d'un acide monobasique jouant le rôle de 1 équivalent d'acide bibasique.

(2) Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVII, p. 281; 1841.

Amide tertiaire du troisième ordre :

$$C^{24}H^{12}Az^2O^{12} = 3C^8H^6O^8 + 2AzH^3 - 2.3H^2O^2.$$

Trisuccinamide (1). — Acide succinique

Amide tertiaire du deuxième ordre, dérivé d'un acide bibasique et d'un acide monobasique :

$$\underset{\text{Acide amidé (2).}}{C^{20}H^{11}AzS^2O^{10}} = \left\{ \begin{array}{c} \underset{\text{Ac. succinique.}}{C^8H^6O^8} + \underset{\text{Ac. benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} \\ + AzH^3 \end{array} \right\} - 2H^2O^2.$$

Amide semblable du troisième ordre :

$$\underset{\text{Amide double (2).}}{C^{20}H^9AzS^2O^8} = \left\{ \begin{array}{c} \underset{\text{Ac. succinique.}}{C^8H^6O^8} + \underset{\text{Ac. benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} \\ + AzH^3 \end{array} \right\} - 3H^2O^2.$$

Amide tertiaire du troisième ordre, dérivé d'un acide bibasique et de deux acides monobasiques :

$$\underset{\text{Amide triple (2).}}{C^{60}H^{24}Az^2S^4O^{16}} = \left\{ \begin{array}{c} \underset{\text{Ac. succinique.}}{C^8H^6O^8} + 2\underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} \\ + 2\underset{\text{Ac. benzinosulfurique.}}{C^{12}H^6S^2O^6} + 2AzH^3 \end{array} \right\} - 2.3H^2O^2.$$

IV. *Amides intermédiaires.* — Ces amides peuvent être regardés comme produits par la combinaison de deux des précédents. Les dérivés de l'acide cyanique et de l'urée, envisagés comme amides carboniques, en fournissent plusieurs exemples. On citera seulement ici les suivants :

1. $3B + 2.2N - 2.3H.$

2. $2B + 2a + 2.2N - 2.3H$ ou $B + a + 2N - 3H.$

2. $\underset{\text{Amide double (3).}}{C^6H^6Az^2O^4} = \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2O^4, H^2O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2AzH^3 - 3H^2O^2.$

---

(1) Gerhardt et Chiozza, 1854; dans Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. II, p. 957.

(2) Gerhardt et Chiozza, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 129; 1856.

(3) Synonymes : acétylurée, uréide acétique. Zinin, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 403 ; 1854.

2°. Amides monoammoniacaux. — On obtiendra une nouvelle série d'amides en retranchant des formules des composés précédents 1 équivalent d'ammoniaque, et en y ajoutant en même temps 2 équivalents d'eau : les composés ainsi formés sont acides. Ils répondent aux sels ammoniacaux acides et dérivent par conséquent d'un seul équivalent d'ammoniaque.

I. *Amides primaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$B + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$B + N - 2H.$$

1. $\underset{\text{Acide oxamique (1).}}{C^4H^3AzO^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + AzH^3 - H^2O^2.$

2. $\underset{\text{Acide succinimique (2).}}{C^8H^5AzO^4} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^8H^6O^8} + AzH^3 - 2H^2O^2.$

Au lieu de regarder ces deux composés comme des amides primaires dérivés d'un seul équivalent d'ammoniaque, on pourrait encore les faire rentrer parmi les amides secondaires dérivés de 2 équivalents d'ammoniaque; à moins que ces deux séries de composés ne soient isomères, au lieu d'être identiques.

II. *Amides secondaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$2B + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$2B + N - 2H.$$

III. *Amides tertiaires.*

Amide du premier ordre :

$$3B + N - H,$$

Etc.

---

(1) Balard, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 93; 1842.
(2) Synonyme : succinimide.

§ 4.

Amides des acides tribasiques.

Tout acide tribasique peut être regardé comme représentant 3 équivalents d'acide monobasique intimement unis. Tantôt ces 3 équivalents jouent le même rôle, et on obtient une série de composés semblables aux dérivés des acides monobasiques, mais dans lesquels interviennent 3 équivalents d'ammoniaque. Tantôt on forme des composés semblables à ceux qui dériveraient de 3 équivalents monobasiques parmi lesquels 2 équivalents joueraient le même rôle, tandis que le troisième équivalent remplirait un rôle différent; c'est là quelque chose d'analogue à l'association d'un acide bibasique et d'un acide monobasique. Tantôt enfin les 3 équivalents jouent un rôle distinct et sont modifiés séparément. Si l'on ajoute à ces généralités que 2 équivalents d'un acide tribasique équivalent à 3 équivalents d'un acide bibasique, on aura signalé tous les principes à l'aide desquels on peut prévoir l'existence, la formation et les propriétés des amides dérivés des acides tribasiques.

Les équations suivantes expriment ces relations dans toute leur généralité.

Soient a un acide monobasique et T un acide tribasique, T équivaut à $(a+a+a)$.

Soient :

$$d = na + m\,\mathrm{Az\,H^3} - p\,\mathrm{H^2O^2},$$
$$d' = na + m'\,\mathrm{Az\,H^3} - p'\,\mathrm{H^2O^2},$$
$$d'' = na + m''\,\mathrm{Az\,H^3} - p''\,\mathrm{H^2O^2},$$

es amides d'un acide monobasique formés suivant une même loi, ou suivant des lois différentes.

Les amides de T seront équivalents à

$$d + 2a,$$
$$d + d' + a,$$
$$d + d' + d'',$$

c'est-à-dire qu'ils répondront aux formules

$$n\,\mathrm{T} + m\,\mathrm{Az\,H^3} - p\,\mathrm{H^2O^2},$$
$$n\,\mathrm{T} + (m + m')\,\mathrm{Az\,H^3} - (p + p')\,\mathrm{H^2O^2},$$
$$n\,\mathrm{T} + (m + m' + m'')\,\mathrm{Az\,H^3} - (p + p' + p'')\,\mathrm{H^2O^2}.$$

Voici le développement de ces formules :

1°. Amides triammoniacaux. — Les principaux amides formés d'après la même loi que les amides monoammoniacaux des acides monobasiques dériveront de 3 équivalents d'ammoniaque, car ils doivent correspondre aux sels neutres des acides tribasiques :

I. *Amides primaires.*

1. Amide du premier ordre .

$$T + 3N - 3H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$T + 3N - 3.2H.$$

1. $C^{12}H^{11}Az^3O^8 = C^{12}H^8O^{14} + 3AzH^3 - 3H^2O^2.$
Amide citrique. — Acide citrique.

$C^6H^6Az^6 = C^6H^3Az^3O^6 + 3AzH^3 - 3H^2O^2.$
Amide cyanurique (1). — Acide cyanurique.

II. *Amides secondaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$2T + 3N - 3H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$2T + 3N - 3.2H.$$

Amides doubles du deuxième ordre :

$$T + T' + 3N - 3.2H,$$

$$T + 3a + 3N - 3.2H \ (2).$$

1. $C^{12}H^9Az^9O^6 = 2C^6H^3Az^3O^6 + 3AzH^3 - 3H^2O^2.$
Amide cyanurique (3). — Acide cyanurique.

---

(1) Mélammine.

(2) $3a$ = 3 équivalents d'un acide monobasique, lesquels peuvent remplacer 1 équivalent d'un acide tribasique.

(3) Ammélide.

III. *Amides tertiaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$3T + 3N - 3H \quad \text{ou} \quad T + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$3T + 3N - 3.2H \quad \text{ou} \quad T + N - 2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$3T + 3N - 3.3H \quad \text{ou} \quad T + N - 3H.$$

3 T peut être remplacé dans ces formules :

par $2T + T'$;

par $T + T' + T''$;

par $T + 3B$ (1);

par $2T + 3a$;

par $T + 6a$;

par $T + 3a + 3a'$;

Etc., etc.

Amide tertiaire du premier ordre :

$$C^6H^4Az^4O^4 = C^6H^3Az^3O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

Amide cyanurique (2). — Acide cyanurique.

Amide tertiaire du troisième ordre :

$$C^6Az^4 = C^6H^3Az^3O^6 + AzH^3 - 3H^2O^2.$$

Amide cyanurique (3). — Acide cyanurique.

2°. Amides biammoniacaux. — On obtiendra une seconde série d'amides dérivés des acides tribasiques, si l'on retranche des formules précédentes 1 équivalent d'ammoniaque, en y ajoutant en même temps 2 équivalents d'eau. Ces amides répondent

(1) 3 B = 3 équivalents d'un acide bibasique, lesquels peuvent remplacer 2 équivalents d'un acide tribasique.

(2) Acide mélanurénique.

(3) Mellon.

aux sels monoacides; par conséquent ils dérivent de 2 équivalents d'ammoniaque.

I. *Amides primaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$T + 2N - 2H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$T + 2N - 2.2H.$$

1. $C^6H^5Az^5O^2 = C^6H^3Az^3O^6 + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$
Amide cyanurique (1). Acide cyanurique.

II. *Amides secondaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$2T + 2N - 2H \quad \text{ou} \quad T + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$2T + 2N - 2.2H \quad \text{ou} \quad T + N - 2H.$$
$$T + T' + 2N - 2.2H.$$
$$T + 3a + 2N - 2.2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$2T + 2N - 2.3H \quad \text{ou} \quad T + N - 3H.$$

Les plus simples parmi ces amides secondaires peuvent également être dérivés de 3 équivalents d'ammoniaque et se retrouvent inscrits au nombre des amides tertiaires. On pourrait encore les faire figurer parmi les amides primaires et les dériver d'un seul équivalent d'ammoniaque (2). Toutefois ces identifications doivent peut-être être remplacées par des cas d'isomérie.

---

(1) Amméline.
(2) Par exemple, l'acide mélanurénique et le mellon, cités p. 374, peuvent à volonté être rangés dans l'une quelconque des trois catégories.

III. *Amides tertiaires*:

1. Amide du premier ordre :

$$3T + 2N - 2H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$3T + 2N - 2.2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$3T + 2N - 2.3H.$$

3 T peut être remplacé

par $T + T' + T''$;

par $T + 3B$;

par $2T + 3a$;

par $T + 3a + 3a'$;

Etc., etc.

3°. Amides monoammoniacaux. — On obtiendra une troisième série d'amides dérivés des acides tribasiques en retranchant des formules précédentes 1 équivalent d'ammoniaque, et en y ajoutant en même temps 2 équivalents d'eau. Ces amides répondent aux sels biacides et dérivent par conséquent d'un seul équivalent d'ammoniaque.

I. *Amides primaires* (1).

1. Amide du premier ordre :

$$T + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$T + N - 2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$T + N - 3H.$$

(1) *Voir* la remarque ci-dessus relative aux amides tertiaires dérivés de 3 équivalents d'ammoniaque et aux amides secondaires dérivés de 2 équivalents.

II. *Amides secondaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$2T + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$2T + N - 2H.$$
$$T + T' + N - 2H.$$
$$T + 3a + N - 2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$2T + N - 3H.$$

Amide secondaire du troisième ordre :

$$\underset{\text{Amide cyanurique (1).}}{C^{12}H^3Az^7O^6} = 2\underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^6H^3Az^3O^6} + AzH^3 - 3H^2O^2.$$

III. *Amides tertiaires.*

1. Amide du premier ordre :

$$3T + N - H.$$

2. Amide du deuxième ordre :

$$3T + N - 2H.$$

3. Amide du troisième ordre :

$$3T + N - 3H.$$

3 T peut être remplacé :

par $T + T' + T''$;

par $T + 3B$;

par $2T + 3a$;

Etc., etc.

Les amides citriques et cyanuriques fournissent de nombreuses applications de ces formules générales.

---

(1) Acide cyamélurique. *Voir* sur tous ces amides cyanuriques, LIEBIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 280; 1855.

Les rapports généraux qui viennent d'être développés entre les acides, l'ammoniaque et l'eau dans la formation des amides, sont les plus simples ; cependant ce ne sont point les seuls, car la série du cyanogène révèle l'existence d'un grand nombre d'autres rapports de plus en plus compliqués. Mais les composés nouveaux ainsi formés ne se résolvent point en général du premier coup dans les corps générateurs ; ils n'arrivent à ce terme ultime que par une série de dédoublements intermédiaires ; c'est en remontant cette série dans l'ordre réciproque que l'on peut les reproduire synthétiquement. Ceci va être développé davantage à l'occasion des alcalamides.

§ 5.

Alcalamides.

1. Au lieu de former des amides en faisant agir l'ammoniaque sur les acides, on peut recourir aux autres alcalis organiques. Ces alcalis s'unissent également aux acides, en produisant des sels, et ces sels peuvent perdre les éléments de l'eau, et fournir des *alcalamides*, conformément aux mêmes relations générales.

L'aniline ou phénolammine, $C^{12}H^7Az$, forme ainsi des anilides (1), l'urée ou carbamide forme des uréides, etc. :

$$\left\{\begin{array}{lllll} C^4H^5AzO^2 = & C^4H^4O^4 & + & AzH^3 & - H^2O^2. \\ \text{Amide acétique.} & \text{Acide acétique} & & \text{Ammoniaque.} & \\ C^{16}H^9AzO^2 = & C^4H^4O^4 & + & C^{12}H^7Az & - H^2O^2. \\ \text{Anilide acétique.} & \text{Acide acétique.} & & \text{Aniline.} & \\ C^6H^6Az^2O^4 = & C^4H^4O^4 & + & C^2H^4Az^2O^2 & - H^2O^2. \\ \text{Uréide acétique.} & \text{Acide acétique} & & \text{Urée.} & \end{array}\right.$$

Les alcalamides dérivent soit des acides monobasiques, soit des acides bibasiques, soit des acides tribasiques. De plus, les acides bibasiques peuvent s'unir, soit à 2 équivalents du même alcali, soit à deux alcalis différents ; les acides tribasiques, soit à 3 équivalents du même alcali, soit à deux, soit à trois alcalis différents, etc.

---

(1) GERHARDT, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. IX, p. 401 ; t. X, p. 5 ; 1846.

Tous ces nouveaux amides se forment et se décomposent suivant les mêmes rapports généraux que les dérivés ammoniacaux. Seulement le nombre d'équivalents d'acides combinés à 1 seul équivalent d'alcali et le nombre d'équivalents d'eau éliminés ne sont jamais aussi considérables avec les alcalis organiques qu'avec l'ammoniaque. L'aniline, par exemple, ne forme point de composés tout à fait déshydratés, analogues aux nitriles.

La raison de ce fait paraît découler de la constitution même des alcalis organiques. En effet, ils dérivent déjà de l'ammoniaque, et l'aptitude de cette base à entrer en combinaison s'y trouve en partie satisfaite. Sa tendance à former des composés plus compliqués est donc diminuée en proportion du nombre d'équivalents de principes organiques auxquels elle est déjà unie.

3. Cette limite de l'aptitude de l'ammoniaque à entrer en combinaison est fort importante à déterminer. Or on peut admettre qu'elle est connue d'après l'étude des alcalis éthyliques. Dès lors, ce sera celle de 4 équivalents d'un principe organique non azoté pour 1 seul équivalent d'ammoniaque; c'est-à-dire qu'à cet unique équivalent d'ammoniaque on pourra unir 1, 2, 3, 4 équivalents du même principe ou de principes différents. Ces principes pourront être d'ailleurs soit des acides, soit des aldéhydes, soit des alcools. Enfin à la formation d'un même composé pourront concourir simultanément des acides, des alcools et des aldéhydes. Tels seront les corps dérivés d'un seul équivalent d'ammoniaque.

2 équivalents d'ammoniaque pourront au même titre se combiner à 1, 2, 3, 4 équivalents de principes organiques diatomiques, tels que des acides, des alcools ou des aldéhydes, et ces principes diatomiques pourront être remplacés en partie par une proportion double de divers principes monoatomiques.

Enfin 3 équivalents d'ammoniaque seront susceptibles de se combiner à 1, 2, 3, 4 équivalents d'un même principe triatomique, acide, alcool ou aldéhyde. Ces équivalents peuvent représenter le même principe, ou deux, trois, quatre principes distincts. On pourra d'ailleurs remplacer plusieurs des équivalents triatomiques par des proportions correspondantes de principes monoatomiques ou diatomiques; ce qui donnera lieu à

une multitude d'amides complexes plus faciles à définir par leur génération qu'à dénommer avec simplicité.

Les formules générales de tous ces composés, parmi lesquels se trouvent compris les alcalamides, se ramènent aux mêmes types que celles des amides dérivés des acides monobasiques, bibasiques et tribasiques.

4. Tous ces corps amidés se forment par voie de combinaison successive; suivant l'ordre adopté, on pourra obtenir une foule de composés métamères, distincts par leur mode de formation et aussi par leurs décompositions, car les générateurs successifs se manifestent souvent dans l'ordre inverse par le fait de ces décompositions.

Un exemple simple mettra ces relations dans tout leur jour. L'éther oxamique et l'acide oxaléthylammique résultent tous deux de l'union successive de l'ammoniaque avec l'alcool et l'acide oxalique :

$$C^8H^7AzO^6 = AzH^3 + C^4H^6O^2 + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2;$$

mais l'éther oxamique se forme en combinant d'abord l'ammoniaque avec l'acide oxalique, puis en faisant agir l'alcool sur l'acide oxamique ainsi formé; décomposé par un alcali, cet éther reproduit en premier lieu l'alcool et l'acide oxamique, lequel se dédouble ensuite en acide oxalique et en ammoniaque. Au contraire, l'acide oxaléthylammique se forme en combinant d'abord l'alcool avec l'ammoniaque, puis en faisant agir l'alcali ainsi produit sur l'acide oxalique; décomposé par les alcalis, il régénère en premier lieu l'acide oxalique et l'éthylammine, et ce dernier alcali ne reproduit l'alcool que sous l'influence de l'acide nitreux.

L'ordre suivi dans les combinaisons successives n'est donc point indifférent : c'est là une remarque tout à fait essentielle dans les recherches synthétiques.

Son importance est même plus grande que les développements précédents ne sembleraient l'indiquer au premier abord. En effet, par la méthode des combinaisons successives, on réussit à former non-seulement des composés dérivés de 3 équivalents d'ammoniaque, conformément aux généralités exposées ci-dessus, mais aussi des corps qui dérivent de 4, 5, 6 et jusqu'à 13 équivalents de cet alcali. C'est ainsi, par exemple,

que l'acide cyanurique, acide tribasique azoté, dérivé de 3 équivalents d'ammoniaque, peut cependant fonctionner à son tour comme un acide tribasique non azoté, et fournir des dérivés de plus en plus compliqués. Cette remarque est essentielle alors qu'il s'agit d'entreprendre la synthèse d'un grand nombre de principes naturels qui renferment 3, 4, 5, etc., équivalents d'azote, et qui dérivent probablement de 3, 4, 5, etc., équivalents d'ammoniaque.

5. Pour compléter ces généralités, il suffira d'énoncer l'existence des composés analogues aux amides, mais dans lesquels le rôle de l'ammoniaque .... AzH^3
est rempli par l'hydrogène phosphoré............... PH^3
par l'hydrogène arsénié........................... AsH^3
par l'hydrogène antimonié .... SbH^3
etc., etc.

§ 6.

Synthèse de la taurine.

La synthèse de la taurine fournit une application fort importante de la théorie générale des amides, telle qu'elle vient d'être développée.

La taurine est un principe azotosulfuré, cristallisable, fort répandu dans l'économie humaine; elle existe chez les animaux supérieurs et même dans les muscles des mollusques.

Sa composition répond à la formule $C^4H^7AzS^2O^6$.

L'une de ses propriétés les plus essentielles réside dans la décomposition que lui fait éprouver l'hydrate de potasse. Soumise à l'influence de ce réactif, la taurine n'est pas altérée à froid, mais à une haute température elle dégage tout son azote, sous forme d'ammoniaque, en donnant de l'acétate et du sulfite de potasse, exempts de sulfure:

$$\left.\begin{array}{c} \underset{\text{Taurine.}}{C^4H^7AzS^2O^6} \\ +3KO+HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3O^3, KO} + AzH^3 \\ +2(SO^2, KO)+H^2. \end{array}\right.$$

Ce caractère analytique et cette composition conduisent à entreprendre la synthèse de la taurine, car la formation de ce corps doit satisfaire à des conditions fort étroites et presque

entièrement déterminées. Le récit des tentatives qui ont conduit à cette synthèse n'est point sans intérêt.

Les premiers essais ne furent point suivis de succès. Ils étaient fondés surtout sur la composition élémentaire, d'après laquelle on avait d'abord regardé la taurine comme une combinaison d'aldéhyde et de bisulfite d'ammoniaque :

$$C^4H^4O^2, AzH^3, 2SO^2 = C^4H^7AzS^2O^6.$$

Mais cette combinaison, facile à préparer d'ailleurs, est bien différente de la taurine; elle est moins stable : la chaleur, les acides, les alcalis la détruisent avec facilité. Bref, elle est métamérique, mais non identique avec la taurine.

On passa tour à tour en revue les divers cas de métamérie susceptibles de donner lieu à un composé représenté par la même formule; la simplicité de cette formule rendait praticable une semblable énumération.

La formule de la taurine répond :

1°. A celle d'une combinaison d'aldéhyde et de bisulfite d'ammoniaque, comme il vient d'être dit;

2°. A celle d'un amide éthylsulfurique :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = \underbrace{C^4H^5O, HO, S^2O^6}_{\text{Acide éthylsulfurique}} + AzH^3 - H^2O^2;$$

3°. A celle d'un éther amidosulfurique :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool}} + \underbrace{S^2O^6AzH^3}_{\text{Acide amidosulfurique.}} - H^2O^2;$$

4°. A celle d'un acide éthylamidosulfurique :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylammine.}} + \underbrace{S^2O^6, H^2O^2}_{\text{Acide sulfurique.}} - H^2O^2;$$

5°. A celle d'un amide éthylènosulfurique (1) :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = \underbrace{C^4H^6S^2O^8}_{\text{Acide éthylenosulfurique.}} + AzH^3 - H^2O^2;$$

6°. A celle d'un éther méthylique de l'acide méthylamidosulfurique :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique.}} + \underbrace{S^2O^6C^2H^5Az}_{\text{Acide amidé.}} - H^2O^2;$$

---

(1) Synonyme : amide isethionique.

7°. A celle d'un méthylamide méthylsulfurique :

$$C^4H^7AzS^2O^6 = C^2H^3O,\ HO,\ S^2O^6 + C^2H^5Az - H^2O^2;$$

Acide méthylsulfurique. Méthylammine.

8°. A la composition du sel ammoniacal d'un acide sulfuré dérivé de l'acide oxyglycollique :

$$C^4H^4O^8 + H^2S^2 - H^2O^2 = C^4H^4S^2O^6.$$

Acide oxyglycollique. Acide sulfuré.

$$C^4H^4S^2O^6 + AzH^3 = C^4H^4S^2O^6,\ AzH^3.$$

Acide sulfuré. Sel ammoniacal.

Etc., etc.

Ces formules conduisent à toute une série de tentatives synthétiques.

On observe d'abord que la plupart d'entre elles ne répondent point aux réactions connues de la taurine. En effet, il est facile de démontrer que la taurine n'est point un éther neutre ou acide, dérivé de l'alcool ordinaire ou de l'alcool méthylique, car elle ne régénère point d'alcool sous l'influence des agents d'hydratation; ceci exclut les formules 2°, 3°, 6° et 7°.

La taurine n'est pas davantage un amide de l'éthylammine ou de la méthylammine, car elle ne reproduit point ces alcalis sous l'influence de l'hydrate de potasse; ceci élimine les formules 4° et 7°.

Elle dérive d'ailleurs d'un composé carboné renfermant 4 équivalents de carbone, car l'hydrate de potasse la change en acide acétique.

La formation d'un sulfite et non d'un sulfure sous l'influence du même réactif prouve de plus qu'elle dérive d'un acide oxygéné du soufre et non de l'acide sulfhydrique, ce qui fait rejeter la formule 8°.

Les réactions de la taurine excluent donc toutes les formules ci-dessus, à l'exception de celle qui rattache ce principe à l'acide éthylènosulfurique. On sait que cet acide se produit par la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec le gaz oléfiant. Il se distingue de l'acide éthylsulfurique, son isomère, par sa grande stabilité et par son inaptitude à régénérer l'alcool et l'acide sulfurique, tous caractères également propres à la taurine.

Le dernier rapprochement conduit au résultat définitif et ré-

sout le problème, car la taurine est bien réellement l'amide de l'acide éthylènosulfurique. Pour s'en assurer, il suffit de chauffer vers 230 degrés l'éthylènosulfate d'ammoniaque. Dans ces conditions, qui sont celles de la préparation des amides, ce sel perd 2 équivalents d'eau, et se change en taurine (1) :

$$\underset{\text{Ethylènosulfate.}}{C^4H^6S^2O^8, AzH^3} = \underset{\text{Taurine.}}{C^4H^7AzS^2O^6} + H^2O^2.$$

De cette synthèse résulte une parenté fort curieuse entre un principe naturel et un acide artificiel que son mode de formation semblait jusqu'ici éloigner notablement des substances contenues dans les êtres organisés.

Elle est d'autant plus importante, que la taurine elle-même, unie avec l'acide cholalique, à la façon de l'ammoniaque dans les amides, paraît constituer l'acide taurocholique (2), l'un des principes immédiats de la bile de bœuf et de la bile de poisson :

$$\underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{48}H^{40}O^{10}} + \underset{\text{Taurine.}}{C^4H^7AzS^2O^6} - H^2O^2 = \underset{\text{Acide taurocholique.}}{C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}}.$$

Cette dernière relation, déduite de l'analyse, n'a pas encore été démontrée par la synthèse.

Dans la formation de la taurine, toute la difficulté résidait sur un point : déterminer les générateurs véritables du composé azoté. Mais souvent ceux-ci sont indiqués avec beaucoup plus de clarté par les épreuves analytiques. C'est ce qui arrive pour l'acide taurocholique cité plus haut.

Le pipérin, principe immédiat contenu dans le poivre, fournit un exemple analogue ; d'après ses décompositions, il paraît être un amide dérivé de l'acide pipérique et de la pipéridine (3) :

$$\underset{\text{Pipérin.}}{C^{34}H^{19}AzO^6} = \underset{\text{Acide pipérique.}}{C^{24}H^{10}O^8} + \underset{\text{Pipéridine.}}{C^{10}H^{11}Az} - H^2O^2.$$

---

(1) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 62 ; 1854.

(2) Si l'on remarque que la taurine est un amide primaire du premier ordre, dérivé d'un acide monobasique, l'acide taurocholique devra être regardé comme un amide monoammoniacal secondaire du deuxième ordre, dérivé de deux acides monobasiques,

$$A + A' + N - 2H.$$

(3) Babo et Keller, dans *Jahresb. von Kopp für* 1857, p. 413. M. Strecker a fixé la formule de l'acide pipérique et par suite celle du pipérin. La pipéridine étant

Mais ici, comme dans le cas de l'acide taurocholique, la synthèse n'a pas encore apporté sa démonstration définitive.

On va montrer de nombreuses applications des mêmes théories dans l'étude des amides naturels qui dérivent des acides à 6 équivalents d'oxygène.

§ 7.

Amides dérivés des acides à 6 *équivalents d'oxygène.*

Les acides à 6 équivalents d'oxygène donnent naissance à des amides particuliers, compris dans les formules précédentes, mais auxquelles leurs propriétés chimiques et leur rôle physiologique donnent une importance exceptionnelle.

En effet, au point de vue chimique, ces amides se distinguent par le caractère équivoque de leur fonction. D'une part ils se combinent avec la plupart des bases, à la manière des acides, en formant des sels véritables; et cependant ils ont aussi la propriété de s'unir aux acides en général, à la façon des alcalis, en formant également des composés salins.

Au point de vue physiologique, pour montrer quel intérêt s'attache à leur étude, il suffira de rappeler que parmi ces amides se trouvent l'urée, le sulfocyanate de potasse, l'essence de moutarde, le sucre de gélatine, la leucine, l'acide hippurique et probablement un grand nombre d'autres principes azotés naturels, parmi lesquels on remarque surtout l'acide urique et ses dérivés.

On exposera d'abord les formules de ces amides, conformément à la théorie générale, puis on en fera l'application à la synthèse des principes naturels qui viennent d'être signalés.

Deux séries principales dérivent, l'une de l'union d'un acide à 6 équivalents d'oxygène avec 2 équivalents d'ammoniaque, l'autre de l'union du même acide avec 1 seul équivalent d'ammoniaque. On voit que cet acide joue ici le rôle bibasique.

---

une base secondaire, il en résulte que le pipérin est un amide monoammoniacal tertiaire du troisième ordre, dérivé de 1 équivalent d'acide monobasique et de 1 équivalent double d'alcool monoatomique ou de tout autre composé équivalent :

$$A + 2A' + N - 3H.$$

I. *Amides biammoniacaux.* — On connaît :

1°. Les amides primaires du deuxième ordre, $B + 2N - 2H$,

$$C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^4, H^2O^2 + 2\,AzH^3 - 2\,H^2O^2,$$
Carbamide ou urée.

$$C^{14}H^8Az^2O^2 = C^{14}H^6O^6 + 2\,AzH^3 - 2\,H^2O^2.$$
Amide oxybenzoïque (1). Acide oxybenzoïque.

2°. Un amide primaire du troisième ordre, $B + 2N - 3H$,

$$C^2H^2Az^2 = C^2O^4, H^2O^2 + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2.$$
Nitrile carbonique (2).

3°. Un amide secondaire du troisième ordre, $2B + 2N - 3H$,

$$C^4H^4Az^2O^6 = 2(C^2O^4, H^2O^2) + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2 \quad (3).$$

Les amides tertiaires sont inconnus.

II. *Amides monoammoniacaux.* — On connaît seulement les amides primaires, c'est-à-dire ceux qui dérivent d'un seul équivalent d'acide, et parmi eux :

1°. Les amides du premier ordre, $B + N - H$,

$$C^4H^5AzO^4 = C^4H^4O^6 + AzH^3 - H^2O^2,$$
Amide glycollique. Acide glycollique.

$$C^{12}H^{13}AzO^4 = C^{12}H^{12}O^6 + AzH^3 - H^2O^2;$$
Amide leucique. Acide leucique.

2°. Les amides du deuxième ordre, $B + N - 2H$,

$$C^2HAzO^2 = C^2O^4, H^2O^2 + AzH^3 - 2\,H^2O^2,$$
Imide carbonique (4).

$$C^{12}H^{11}AzO^2 = C^{12}H^{12}O^6 + AzH^3 - 2\,H^2O^2.$$
Imide leucique (5). Acide leucique.

---

(1) Ce composé a été obtenu par M. Chancel en réduisant le benzamide nitré par l'acide sulfhydrique (1849). C'est un amide de l'oxybenzammine, $C^{14}H^7AzO^4$, qui résulte elle-même de l'action des agents réducteurs sur l'acide benzoïque nitré.

Gerhardt avait assimilé cet amide à l'urée diphénique, mais à tort; car une telle urée doit dériver de l'acide carbonique et du phénol, et non de l'acide oxybenzoïque; la différence entre cette urée et l'amide précédent est la même que celle qui existe entre l'acide lactique et l'éther carbonique. Ces deux corps ne sont pas identiques, mais métamères.

(2) Synonyme : cyanamide.

(3) Acide allophanique.

(4) Synonyme : acide cyanique.

(5) Hesse, *Jahresb. von Liebig für* 1857, p. 538.

Quant aux amides primaires du troisième ordre, B+N—3H :

$$C^{2n}H^{2p}O^6 + AzH^3 - 3H^2O^2,$$

ils sont inconnus jusqu'ici.

Tous ces amides sont le point de départ de dérivés nouveaux, parmi lesquels un certain nombre jouent un rôle essentiel dans l'organisation animale. Aussi va-t-on exposer l'histoire de ces derniers avec plus de détails.

§ 8.

Synthèse de la glycollammine et de la leucine.

Les amides formés par l'union des acides à 6 équivalents d'oxygène et d'un seul équivalent d'ammoniaque, avec séparation de 2 équivalents d'eau, sont, dans l'état actuel de nos connaissances, les suivants :

Amide carbonique (sulfuré).........	$C^2H^3AzS^4$
Amide glycollique et glycollammine (1)	$C^4H^5AzO^4$
Amides lactiques....................	$C^6H^7AzO^4$
Amide leucique ou leucine...........	$C^{12}H^{13}AzO^4$
Amides oxybenzoïques et salicyliques.	$C^{14}H^7AzO^4$
Amide oxytoluique..................	$C^{16}H^9AzO^4$
Amide oxycuminique................	$C^{20}H^{13}AzO^4$

La glycollammine et la leucine sont fort répandues dans l'organisation animale.

L'histoire de cette catégorie d'amides offre une circonstance remarquable, à savoir qu'à chaque acide répondent en général deux et souvent trois amides isomères, formés en vertu de la même équation, mais doués de propriétés toutes différentes.

Ainsi à la formule de l'amide glycollique,

$$\underset{\text{Amide glycollique.}}{C^4H^5AzO^4} = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6} + AzH^3 - H^2O^2$$

répondent le glycollamide véritable et la glycollammine.

(1) Synonyme : sucre de gélatine ou glycocolle.

De même à la formule de l'amide lactique,

$$\underset{\text{Amide lactique.}}{C^6H^7AzO^4} = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + AzH^3 - H^2O^2$$

répondent trois amides isomères :

Le premier, le lactamide véritable, est privé des propriétés alcalines;

Le second, la lactammine (1), est doué de propriétés alcalines;

Le troisième enfin, la sarcosine, est un alcali naturel qui n'a point été formé par l'art jusqu'à présent, et qui n'est même rattaché à l'acide lactique que par des probabilités, plutôt que par des preuves décisives.

De même encore, à la formule

$$C^{14}H^7AzO^4 = C^{14}H^6O^6 + AzH^3 - H^2O^2,$$

répondent trois isomères, savoir :

L'oxybenzammine (2), alcali véritable;

Le salicylamide, principe privé des propriétés alcalines;

Et le composé alcalin désigné jusqu'ici sous le nom d'acide anthranilique, et qui paraît être la véritable salicylammine.

Ces isomères, traités par l'acide nitreux, régénèrent tantôt deux acides oxygénés isomères comme leurs amides (acides salicylique et oxybenzoïque), tantôt le même acide oxygéné (3). Dans ce dernier cas, les conditions inverses à l'aide desquelles on réalise la formation artificielle des amides isomères correspondent à leur diversité. Voici ces conditions.

1°. Par l'action directe de l'ammoniaque sur les acides anhydres ou sur leurs éthers, on obtient les amides proprement dits, tels que le glycollamide, le lactamide, le salicylamide, tous corps privés des qualités alcalines :

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^4O^4} + AzH^3 = \underset{\text{Lactamide.}}{C^6H^7AzO^4}.$$

$$\underset{\text{Acide méthylsalicylique}}{C^{16}H^8O^6} + AzH^3 = \underset{\text{Salicylamide.}}{C^{14}H^7AzO^4} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2}.$$

---

(1) Synonyme : alanine.

(2) Synonyme : acide benzamique; ce mot est impropre, car il semble désigner un amide de l'acide benzoïque, tandis qu'il représente en réalité un amide de l'acide oxybenzoïque.

(3) La sarcosine n'a pas été soumise à cette épreuve.

2°. Par l'action directe de l'ammoniaque sur l'acide naissant, tel qu'il dérive d'un chlorure acide, on a obtenu la glycollammine (1) :

$$\underset{\text{Chlorure glycollique.}}{C^4H^3ClO^4} + AzH^3 = \underset{\text{Glycollammine.}}{C^4H^5AzO^4} + HCl.$$

Cette réaction est très-digne d'intérêt, puisqu'elle représente la synthèse d'un principe animal.

Cependant une réserve est ici nécessaire. L'identité du sucre de gélatine naturel avec la glycollammine artificielle a été affirmée d'après l'analyse, la fonction chimique et les apparences physiques de ces deux substances. Elle est si importante, qu'il serait utile de la démontrer plus complétement encore par l'étude de leurs formes cristallines et de celles de leurs combinaisons. Ce contrôle est d'autant plus désirable, que la sarcosine et la lactammine, isomères au même titre que les deux composés précédents et douées de la même fonction chimique, ne sont pas identiques.

3°. La formation de l'oxybenzammine repose également sur les propriétés de l'état naissant; seulement l'ammoniaque et l'acide se forment à la fois dans la même réaction et demeurent combinés.

On prépare ce composé par la réduction de l'acide benzoïque nitré, au moyen de l'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{Acide benzoïque nitré.}}{C^{14}H^5(AzO^4)O^4} + H^6 = \underset{\text{Oxybenzammine.}}{C^{14}H^7AzO^4} + 2H^2O^2.$$

La salicylammine paraît se produire en vertu des mêmes causes générales, car elle résulte de l'action des alcalis sur l'indigo, c'est-à-dire sur un corps azoté apte à fournir de l'acide salicylique sous l'influence des agents d'oxydation.

4°. Enfin la préparation de la leucine et de la lactammine est fondée sur les mêmes principes, car ces deux composés servent d'intermédiaires dans la synthèse des acides leucique et lactique.

On rappellera que pour former ces alcalis, il suffit d'unir

---

(1) PERKIN et DUPPA. *Voir* p. 336.

un aldéhyde avec l'acide cyanhydrique et les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Lactammine.}}{C^6H^7AzO^4}.$$

$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{C^{10}H^{10}O^2} + C^2AzH + H^2O^2 = \underset{\text{Leucine.}}{C^{12}H^{13}AzO^4}.$$

La lactammine est précisément le premier terme dans la série des réactions qui conduisent à la synthèse de l'acide lactique. On voit ici comment la même suite de métamorphoses devient l'origine d'une autre formation, celle de la leucine. Toutefois cette dernière, pour être admise définitivement, exigerait, comme celle de la glycollammine, un nouveau contrôle emprunté à l'étude numérique des propriétés physiques et à celle de la forme cristalline en particulier.

§ 9.

Synthèse de l'acide hippurique.

1. La glycollammine, la lactammine, la leucine et les amides analogues peuvent s'unir aux acides à la façon des alcalis, et les composés qui résultent de cette combinaison peuvent à leur tour perdre les éléments de l'eau et constituer ainsi des amides secondaires et des amides tertiaires. Plusieurs de ces amides, dérivés de la glycollammine, se rencontrent dans l'économie vivante. Tels sont notamment l'acide hippurique, principe immédiat de l'urine des herbivores, l'acide cholique, principe contenu dans la bile de bœuf, l'acide hyocholique, principe contenu dans la bile de porc, et plusieurs autres substances naturelles. Tous ces corps se résolvent en acides divers et en glycollammine, avec fixation des éléments de l'eau.

2. Parmi ces composés, le seul dont on ait établi rigoureusement la constitution à l'aide des méthodes synthétiques est l'acide hippurique, ou acide glycollamibenzoïque :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18}H^9AzO^6} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Glycollammine.}}{C^4H^5AzO^4} - H^2O^2.$$

L'acide hippurique est représenté par la formule $C^{18}H^9AzO^6$. Son étude analytique a révélé une multitude de dédoublements remar-

quables qui ont conduit à en opérer la synthèse. En voici le résumé :

1°. La distillation de ses sels fournit de la benzine, $C^{12}H^6$, c'est-à-dire un dérivé de l'acide benzoïque.

2°. L'action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, celle même de l'acide sulfurique seul, changent l'acide hippurique dans ce même acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$.

3°. Le bioxyde de plomb donne naissance au benzamide, $C^{14}H^7AzO^2$.

Ces trois métamorphoses conduisent à admettre dans l'acide hippurique la préexistence des éléments prochains de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ou d'un corps apte à lui donner naissance.

4°. Sous l'influence de la potasse et sous celle de l'acide chlorhydrique, l'acide hippurique produit, non-seulement de l'acide benzoïque, comme ci-dessus, mais aussi de la glycollammine, $C^4H^5AzO^4$, c'est-à-dire un amide de l'acide glycollique, $C^4H^4O^6$. Ce phénomène indique la préexistence des éléments prochains de cet acide et de ceux de l'ammoniaque.

5°. L'action de l'acide nitreux confirme cette induction, car elle élimine l'azote et fait apparaître l'acide benzoglycollique, $C^{18}H^8O^8$, combinaison d'acide benzoïque et d'acide glycollique :

$$\underset{\text{Acide benzoglycollique.}}{C^{18}H^8O^8} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6} - H^2O^2.$$

Par cet ensemble de métamorphoses, on est conduit à chercher si l'acide hippurique renferme réellement les éléments prochains de l'acide benzoïque, de l'acide glycollique et de l'ammoniaque.

Or il est facile de reconnaître que sa formule peut se représenter en ajoutant celles des trois corps précédents et en retranchant les éléments de l'eau (1) :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18}H^9AzO^6} = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

On est ainsi conduit à unir ces trois corps pour former l'a-

---

(1) C'est la formule d'un amide biammoniacal tertiaire du deuxième ordre, dérivé d'un acide bibasique et d'un acide monobasique, $2B + 2a + 2N - 2.2H$, ou $B + a + N - 2H$, ce qui est la même chose.

cide hippurique. Leur combinaison se réalise en passant par deux phases. D'abord on produit la glycollammine ou amide glycollique :

$$C^4H^5AzO^4 = C^4H^4O^6 + AzH^3 - H^2O^2,$$

synthèse qui vient d'être signalée; puis on unit la glycollammine avec l'acide benzoïque naissant (1) :

$$C^{18}H^9AzO^6 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^5AzO^4 - H^2O^2.$$

3. Il est probable que l'on pourrait obtenir d'une manière analogue les acides cholique et hyocholique. En effet l'acide cholique peut se résoudre en glycollammine et acide cholalique :

$$\underset{\text{Acide cholique.}}{C^{52}H^{43}AzO^{12}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glycollammine.}}{C^4H^5AzO^4} + \underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{48}H^{40}O^{10}}.$$

et l'acide hyocholique peut se résoudre semblablement en acide hyocholalique et glycollammine :

$$\underset{\text{Acide hyocholique.}}{C^{54}H^{43}AzO^{10}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glycollammine}}{C^4H^5AzO^4} + \underset{\text{Acide hyocholalique.}}{C^{50}H^{40}O^8}.$$

mais on n'a pas cherché jusqu'ici à reproduire ces acides biliaires à l'aide des méthodes synthétiques.

4. Voici encore quelques autres synthèses qui se rattachent aux amides précédents; elles n'ont pas encore été réalisées, mais les études analytiques paraissent leur donner quelque vraisemblance.

On a vu que la glycollammine et les amides analogues s'unissent aux bases et jouent jusqu'à un certain point le rôle acide; si l'on imagine qu'à ce titre ces corps puissent se combiner à l'ammoniaque ou à l'urée, et perdre en même temps les éléments de l'eau, ils donneront naissance à des amides dérivés fort intéressants. Aucun de ces amides n'a encore été formé par l'art, mais il existe certains principes naturels résolubles par voie d'hydratation, conformément à ces indications.

La créatine, par exemple, composé qui se trouve dans la chair musculaire des vertébrés, jouit de la propriété de se

---

(1) DESSAIGNES, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 251; 1853.

scinder sous l'influence des alcalis en urée et en sarcosine, avec fixation des éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Créatine}}{C^8H^9Az^3O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Sarcosine}}{C^6H^7AzO^4} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2}.$$

Or la sarcosine appartient probablement à la même catégorie que la glycollammine.

A la créatine se rattache d'ailleurs un alcali, la créatinine, rencontré dans l'urine des mammifères, et qui ne diffère de la créatine que par les éléments de l'eau. Il suffit de traiter la créatine par un acide énergique pour la changer en créatinine :

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^8H^9Az^3O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Créatinine.}}{C^8H^7Az^3O^2}.$$

La créatinine peut donc être formée artificiellement (1) avec la créatine, et sa synthèse se ramène à celle de cet amide.

L'étude analytique de la créatine a été l'objet d'un examen très-approfondi (2), dont la discussion semble devoir conduire à la formation synthétique de cette substance (3).

5. Le rôle de la glycollammine et de la leucine s'étend plus

---

(1) LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 146; 1848.

(2) *Voir* LIEBIG, *loco citato*, et DESSAIGNES, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 839; 1854; t. XLI, p. 1258; 1855.

(3) A ce point de vue on croit utile d'en résumer ici les principaux résultats.

1°. La créatine peut se dédoubler en sarcosine et urée ;

2°. La créatine et la créatinine, oxydées par l'oxyde de mercure, produisent un alcali, la méthylurammine, $C^4H^7Az^3$, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique ;

3°. Sous l'influence de l'acide nitreux, la créatinine engendre un autre alcali $C^{12}H^{10}Az^6O^6$;

4°. Si l'on traite ce nouvel alcali par l'acide chlorhydrique, il se décompose avec formation d'ammoniaque, d'acide oxalique et d'un troisième composé, $C^6H^4Az^2O^6$;

5°. La créatine, attaquée par l'acide nitreux, donne naissance à un corps particulier, que M. Dessaignes représente par la formule C^6H^5Az, d'après l'analyse d'une combinaison cristallisée obtenue dans la réaction de ce corps sur le nitrate d'argent; cette combinaison répondrait à la formule C^6H^5Az, AzO^5, AgO.

Voici quelques conjectures qui permettent d'expliquer la constitution de tous ces composés par la théorie générale des amides :

1°. La créatine est une combinaison d'urée et de sarcosine ;

2°. La méthylurammine est un amide diammoniacal de la glycollammine :

$$C^4H^7Az^3 = C^4H^5AzO^4 + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$$

La glycollammine résulte ici à la fois de l'oxydation de la sarcosine, principe

loin encore. En effet, ces amides résultent du dédoublement de l'albumine et des composés analogues; ils prennent naissance toutes les fois que ces composés subissent l'action des agents ordinaires d'hydratation, tels que les acides ou les alcalis. Lorsque la relation analytique qui rattache l'albumine à la glycollammine et à la leucine aura été déterminée avec précision, cette relation servira sans doute de point de départ à de nouvelles découvertes synthétiques.

§ 10.

Synthèse de l'acide cyanique, de l'acide sulfocyanique et de leurs dérivés.

1. L'acide cyanique est le plus important des amides monoammoniacaux primaires du deuxième ordre qui dérivent des

---

homologue, et cette glycollammine naissante s'unit avec les éléments ammoniacaux empruntés à l'urée. Quant à l'acide oxalique, c'est un produit d'oxydation dont l'origine est facile à concevoir ;

3°. L'alcali $C^{12}H^{10}Az^{6}O^{6}$ est un amide dérivé de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et de la méthylurammine :

$$C^{12}H^{10}Az^{6}O^{6} = 2\,C^{4}H^{2}O^{8} + C^{4}H^{7}Az^{3} + 3\,AzH^{3} - 5\,H^{2}O^{2}.$$

On peut le regarder comme une combinaison de deux amides primaires du premier ordre, à savoir l'oxamide, $C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4}$, et un amide oxalique analogue, dérivé de deux alcalis, l'ammoniaque et la méthylurammine :

$$C^{8}H^{8}Az^{4}O^{4} = C^{4}H^{2}O^{8} + AzH^{3} + C^{4}H^{7}Az^{3} - 2\,H^{2}O^{2};$$

on aurait ainsi

$$C^{12}H^{10}Az^{6}O^{6} = C^{4}H^{4}Az^{2}O^{4} + C^{8}H^{8}Az^{4}O^{4} - H^{2}O^{2};$$

4°. Le composé $C^{8}H^{4}Az^{2}O^{6}$ est un amide formé par l'union de l'acide oxalique avec la glycollammine et l'ammoniaque :

$$C^{8}H^{4}Az^{2}O^{6} = C^{4}H^{2}O^{8} + C^{4}H^{5}AzO^{4} + AzH^{3} - 3\,H^{2}O^{2};$$

5°. Quant au composé représenté par $C^{8}H^{5}Az$, AzO^{5}, AgO, sa formule paraît être inexacte, mais son analyse permet de le regarder comme une combinaison de l'oxyde d'argent avec un des amides précédents (3°) :

$$C^{12}H^{10}Az^{6}O^{6},\ 2\,AgO.$$

Ses propriétés et son origine s'accordent parfaitement avec cette interprétation.

L'ensemble de ces rapprochements permet d'expliquer toutes les métamorphoses de la créatine à l'aide de celles des produits simples et réguliers de son dédoublement opéré par voie d'hydratation.

acides à 6 équivalents d'oxygène. C'est avec ce corps que l'on a effectué la synthèse de l'urée, et parmi ses dérivés on rencontre plusieurs autres principes immédiats naturels et notamment le sulfocyanate de potasse et l'essence de moutarde.

On va résumer en peu de mots l'histoire de l'acide cyanique. Elle peut servir de type à celle de beaucoup d'autres amides.

2. L'acide cyanique ou imide carbonique correspond au bicarbonate d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{C^2AzHO^2} = \underset{\text{Bicarbonate d'ammoniaque}}{C^2O^4, AzH^3, H^2O^2} - 2H^2O^2;$$

il reproduit très-facilement ce sel en fixant les éléments de l'eau.

On forme cet acide :

1°. Par l'élimination de la moitié de l'ammoniaque de l'urée (carbamide), sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre (1) :

$$C^2H^4Az^2O^2 - AzH^3 = C^2AzHO^2;$$

2°. Par l'oxydation des cyanures (corps dérivés du nitrile formique) :

$$\underset{\text{Cyanure.}}{C^2AzK} + O^2 = \underset{\text{Cyanate.}}{C^2AzKO^2}.$$

3. C'est un acide monobasique, comme l'atteste la formule de ses sels : C^2AzKO^2.

4. A l'acide cyanique correspond un chlorure cyanique ou carbimique, désigné en général sous le nom de chlorure de cyanogène :

$$C^2AzCl = C^2AzHO^2 + HCl - H^2O^2.$$

On obtient ce corps en décomposant un cyanure métallique par le chlore :

$$C^2AzHg + 2Cl = C^2AzCl + HgCl.$$

Traité par les alcalis, il fixe les éléments de l'eau et reproduit de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque :

$$C^2AzCl + 3H^2O^2 = C^2O^4, H^2O^2 + HCl + AzH^3.$$

(1) WELTZIEN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 219; 1858.

Cette réaction s'accorde parfaitement avec la nature d'un semblable amide.

5. Les dérivés ammoniacaux de l'acide cyanique sont l'urée et le cyanamide.

L'urée ou carbamide est isomérique avec le cyanate d'ammoniaque et résulte de sa transformation spontanée. C'est la réaction inverse de l'une de celles par lesquelles on forme l'acide cyanique.

Quant au cyanamide ou nitrile carbonique, il s'obtient en traitant par l'ammoniaque le chlorure cyanique :

$$\underset{\text{Chlorure cyanique.}}{C^2AzCl} + AzH^3 = \underset{\text{Cyanamide.}}{C^2H^2Az^2} + HCl.$$

Cet amide peut fixer de l'eau et redevenir de l'urée.

L'aniline et les autres alcalis organiques s'unissent comme l'ammoniaque, soit à l'acide cyanique, soit à son chlorure, en produisant des dérivés analogues.

6. Enfin l'acide cyanique forme des éthers, et ces éthers présentent un grand nombre de réactions intéressantes.

1°. Décomposés par la potasse, ils donnent naissance aux alcalis éthyliques :

$$\underset{\text{Éther cyanique.}}{C^6H^5AzO^2} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Éthylammine.}}{C^4H^7Az} + C^2O^4, 2KO.$$

2°. Les mêmes éthers, traités par un acide hydraté, fournissent l'éthylamide de cet acide (1):

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\text{Éther cyanique.}}{C^6H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Éthylamide acétique.}}{C^8H^9AzO^2} + C^2O^4,\\ \underset{\text{Éthylamide acétique.}}{C^8H^9AzO^2} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Éthylammine.}}{C^4H^7Az} - H^2O^2.\end{array}\right.$$

3°. Traités par un acide anhydre ils fournissent le diéthylamide de cet acide (1) :

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\text{Éther cyanique.}}{C^6H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{2C^4H^3O^3} = \underset{\text{Diéthylamide acétique.}}{C^{12}H^{11}AzO^4} + C^2O^4,\\ C^{12}H^{11}AzO^4 = 2C^4H^4O^4 + C^4H^7Az - 2H^2O^2.\end{array}\right.$$

7. A l'acide cyanique répond encore l'acide cyanique sul-

(1) WURTZ, *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 180; 1853.

furé, C^2AzHS^2 (1), lequel offre vis-à-vis du sulfure de carbone, C^2S^4, les mêmes relations que l'acide cyanique vis-à-vis de l'acide carbonique.

L'acide cyanique sulfuré se rencontre dans la salive des animaux, sous la forme de sel de potasse; il se trouve également dans diverses Crucifères, sous un état analogue. Enfin son éther allylique constitue l'essence de moutarde.

La synthèse de l'acide sulfocyanique est facile, car il se produit :

1°. Par la réaction directe de l'ammoniaque sur l'acide sulfocarbonique,

$$C^2S^4 + AzH^3 = C^2HAzS^2 + H^2S^2;$$

2°. Par la combinaison du soufre avec un cyanure,

$$C^2AzK + S^2 = C^2AzKS^2.$$

La synthèse du sulfocyanate de potasse naturel se trouve ainsi réalisée.

Quant à celle de l'essence de moutarde ou éther allylsulfocyanique, elle a été développée dans le Chapitre II de ce Livre (p. 203).

On pourrait encore citer ici un principe contenu dans la moutarde blanche, le sulfocyanate de sinapine (2) que l'on n'a point essayé de reproduire par synthèse à l'aide de la sinapine, quoique ce résultat soit sans doute facile à réaliser.

§ 11.

Synthèse de l'urée et de ses dérivés.

1. L'urée est un composé fondamental, soit par son rôle physiologique, car elle se rencontre dans presque tous les li-

---

(1) Synonyme : acide sulfocyanhydrique.

(2) Babo et Hirschbrunn, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 10; 1852. — D'après des épreuves analytiques que la synthèse n'a pas encore confirmées, la sinapine paraît être un alcalamide dérivé de l'acide sinapique $C^{22}H^{12}O^{10}$, et de la sinkaline $C^{10}H^{13}AzO^2$. Les générateurs de ce dernier alcali sont inconnus, mais on peut remarquer que sa formule est celle d'un dérivé de l'amylglycol :

$$C^{10}H^{12}O^4 + AzH^3 - H^2O^2.$$

quides animaux, soit par les nombreux dérivés naturels et artificiels qu'elle peut engendrer. C'est l'un de ces amides typiques, dont l'histoire peut servir de modèle à une multitude d'autres.

L'urée dérive du carbonate d'ammoniaque neutre; c'est le carbamide normal (1) :

$$C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^4, H^2O^2, 2AzH^3 - 2H^2O^2.$$

2. L'urée se forme par divers procédés qui se ramènent tous à l'action de l'ammoniaque sur l'acide carbonique naissant. On l'obtient en traitant par cet alcali :

1°. L'oxychlorure carbonique (2),

$$C^2Cl^2O^2 + 2AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 + 2HCl;$$

2°. L'éther carbonique (2),

$$C^2O^4, 2C^4H^5O + 2AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 + 2C^4H^6O^2;$$

3°. L'imide carbonique (acide cyanique) (3),

$$C^2AzHO^2 + AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2.$$

C'est par cette dernière méthode que la synthèse de l'urée a été réalisée pour la première fois par M. Wöhler.

3. L'urée s'unit aux oxydes métalliques, à la manière des acides, et elle se combine aux acides puissants, à la manière des bases. Dans ce dernier cas, elle produit de véritables composés salins :

$$AzO^5, C^2H^4AzO^2, HO.$$

Nitrate d'urée.

4. L'urée se combine avec les alcools en formant des composés particuliers analogues à l'urée et alcalins au même titre

---

(1) Le nom de *carbammine* serait préférable dans le cas où il existerait un carbamide isomérique non alcalin.

(2) NATANSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 287; 1856.

(3) WÖHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 330; 1828.

qu'elle-même. Elle peut ainsi s'unir à 1, 2, 3, 4 équivalents d'alcool, avec séparation de 2, 4, 6, 8 équivalents d'eau.

Exemples :

$$\left\{\begin{array}{llll} \underset{\text{Méthylurée (1).}}{C^4H^6Az^2O^2} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} - H^2O^2. \\ \underset{\text{Allylurée.}}{C^8H^8Az^2O^2} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^6H^6O^2} - H^2O^2. \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{llll} \underset{\text{Diméthylurée (1).}}{C^6H^8Az^2O^2} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{2\,C^2H^4O^2} - 2\,H^2O^2. \\ \underset{\text{Diallylurée (2).}}{C^{14}H^{12}Az^2O^2} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool allylique.}}{2\,C^6H^6O^2} - 2\,H^2O^2. \end{array}\right.$$

$$\underset{\text{Tétréthylurée (3).}}{C^{18}H^{20}Az^2O^2} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{4\,C^4H^6O^2} - 4\,H^2O^2.$$

A ces mêmes combinaisons éthérées se rapportent des dérivés sulfurés, tels que l'allylurée sulfurée (4)... $C^8H^8Az^2S^2$ et le dérivé sulfophosphoré (5) .... $C^{26}H^{20}PAzS^2$ composé correspondant à la tétréthylurée et analogue à une phénoltriéthylurée :

$$C^{26}H^{20}Az^2O^2 = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{3\,C^4H^6O^2} + \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} - 4\,H^2O^2,$$

dans laquelle 1 équivalent d'ammoniaque, AzH^3, serait remplacé par 1 équivalent d'hydrogène phosphoré, PH^3, et 2 équivalents d'eau par 2 équivalents d'hydrogène sulfuré.

Tous ces composés se forment par des méthodes semblables à celles qui donnent naissance à l'urée, savoir :

1°. En faisant agir sur l'acide cyanique les alcalis éthyliques, méthylammine, diméthylammine, etc.,

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{C^2AzHO^2} + \underset{\text{Diméthylammine.}}{C^4H^7Az} = \underset{\text{Diméthylurée.}}{C^6H^8Az^2O^2}.$$

---

(1) WURTZ, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 414; 1851.
(2) Synonyme : sinapoline.
(3) HOFMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVIII, p. 274; 1851.
(4) Synonyme : thiosinammine.
(5) HOFMANN, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 1014; 1858.

2°. En faisant agir l'ammoniaque sur les éthers cyaniques correspondants aux divers alcools,

$$\underset{\text{Éther méthylcyanique.}}{C^4H^3AzO^2} + AzH^3 = \underset{\text{Méthylurée.}}{C^4H^6Az^2O^2}.$$

$$\underset{\text{Éther allylcyanique sulfuré (1).}}{C^6H^5AzS^2} + AzH^3 = \underset{\text{Allylurée sulfurée.}}{C^8H^8Az^2S^2}.$$

Les composés formés par cette voie sont isomères ou identiques avec ceux que fournit la méthode précédente.

3°. En faisant agir les alcalis éthyliques sur les éthers cyaniques,

$$\underset{\text{Éther méthylcyanique.}}{C^4H^3AzO^2} + \underset{\text{Méthylammine.}}{C^2H^5Az} = \underset{\text{Diméthylurée.}}{C^6H^8Az^2O^2}.$$

$$\underset{\text{Acide phénolcyanique sulfuré (2).}}{C^{14}H^5AzS^2} + \underset{\text{Triéthylphosphine.}}{C^{12}H^{15}P} = C^{26}H^{20}AzPS^2.$$

4°. En décomposant par l'eau les éthers cyaniques; la moitié de l'acide organique se résout en acide carbonique et en ammoniaque, et celle-ci s'unit à l'état naissant avec le reste du composé primitif,

$$\underset{\text{Éther méthylcyanique.}}{2C^4H^3AzO^2} + H^2O^2 = \underset{\text{Diméthylurée.}}{C^6H^8Az^2O^2} + C^2O^4.$$

On voit que cette méthode rentre dans la seconde.

5°. En faisant agir sur les alcalis éthyliques ou sur leurs analogues, soit l'oxychlorure carbonique,

$$C^2Cl^2O^2 + \underset{\text{Aniline.}}{2C^{12}H^7Az} = \underset{\text{Carbanilide.}}{C^{26}H^{12}Az^2O^2} + 2HCl,$$

soit le sulfure carbonique, qui produit des dérivés sulfurés (3):

$$C^2S^4 + \underset{\text{Aniline.}}{2C^{12}H^7Az} = \underset{\text{Carbanilide sulfuré.}}{C^{26}H^{12}Az^2S^2} + 2HS.$$

Ces derniers procédés fournissent des amides privés des propriétés alcalines et le plus souvent isomères avec les urées

---

(1) Synonyme : essence de moutarde.

(2) Il est utile de remarquer que ce composé a été préparé avec la phénolammine et non avec le phénol et qu'il ne régénère point le phénol sous l'influence des alcalis.

(3) HOFMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 265; 1846 t. LXX, p. 138.

véritables formées par les autres méthodes. Ce cas d'isomérie est du même ordre que celui qui distingue la glycollammine et la lactammine du glycollamide et du lactamide.

Les éthers de l'urée, soumis à l'influence des corps propres à déterminer la production de l'ammoniaque et des alcalis analogues, régénèrent parfois les éthers cyaniques dont ils dérivent.

Les agents déshydratants directs ou indirects peuvent les changer en composés exempts d'oxygène et analogues au cyanamide. Tel est, par exemple, l'alcali désigné sous le nom de sinammine :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Cyanamide.}}{C^2H^2Az^2}. \\ \underset{\text{Urée allylique sulfurée.}}{C^8H^8Az^2S^2} - H^2S^2 = \underset{\text{Sinammine.}}{C^8H^6Az^2}. \end{array}\right.$$

Enfin tous les éthers de l'urée, sous l'influence de l'eau ou des acides, se résolvent en leurs générateurs, à savoir, l'acide carbonique, les alcalis éthyliques, etc.

5. Les combinaisons de l'urée avec les acides peuvent perdre les éléments de l'eau et former des amides nouveaux (1) désignés sous le nom d'*uréides :*

$$\underset{\text{Uréide acétique.}}{C^6H^6Az^2O^4} = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Ces composés s'obtiennent par la réaction des chlorures acides sur l'urée. Les alcalis les résolvent finalement dans l'acide carbonique et dans l'autre acide générateur. Les uréides offrent des relations remarquables vis-à-vis de divers corps naturels, et paraissent appelés à jouer un grand rôle dans les expériences synthétiques.

§ 12.

Sur la synthèse de l'acide urique et des composés qui s'y rattachent.

1. L'acide urique, l'un des principes les plus essentiels de l'économie humaine, semble, d'après les réactions analyti-

(1) ZININ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCII, p. 403; 1854.

ques, se rapporter à la catégorie des amides de l'urée, et il en est de même d'un grand nombre d'autres composés azotés naturels, tels que l'allantoïne, la xanthine, la sarcine, la guanine, l'acide inosique, la caféine, etc.

Tous ces principes, ainsi que la plupart de leurs dérivés, paraissent devoir être rangés parmi les amides uréiques; mais les rapprochements ne reposent jusqu'ici que sur des épreuves analytiques. C'est un motif de plus pour les signaler ici à l'attention des expérimentateurs. Commençons par l'acide urique et rappelons quelques-unes de ses métamorphoses.

2. En s'unissant à l'oxygène et aux éléments de l'eau, l'acide urique (1) produit de l'alloxane et de l'urée :

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^{10}H^4Az^4O^6} + O^2 + H^2O^2 = \underset{\text{Alloxane.}}{C^8H^2Az^2O^8} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2}.$$

L'alloxane elle-même peut, en s'hydratant, se dédoubler en acide mésoxalique et urée :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^8H^2Az^2O^8} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide mésoxalique.}}{C^6H^2O^{10}} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2}.$$

Ceci semble indiquer que l'alloxane est un uréide mésoxalique et qu'il suffirait de renverser la dernière réaction pour changer l'acide mésoxalique en alloxane.

Si l'on prenait pour point de départ, au lieu de l'acide mésoxalique, un autre acide bibasique moins oxygéné et représenté par la formule $C^6H^2O^8$, ou, ce qui revient au même, un acide $C^6H^4O^{10}$ (2), son amide diuréique serait l'acide urique lui-même :

$$\underset{\text{Acide.}}{C^6H^4O^{10}} + 2\underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} - 4H^2O^2 = \underset{\text{Acide urique.}}{C^{10}H^4Az^4O^6}.$$

3. Ce ne sont pas les seuls rapprochements qui existent entre l'urée et les dérivés uriques. En effet, l'acide urique, étant oxydé par diverses méthodes, peut fournir de l'acide oxalurique, $C^6H^4Az^2O^8$, et de l'allantoïne, $C^8H^6Az^4O^6$.

L'allantoïne est un principe immédiat contenu dans les li-

---

(1) Sur les métamorphoses de l'acide urique, *voir* LIEBIG et WÖHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 225; 1838.

(2) C'est la formule de l'acide tartronique.

quides amniotiques de la vache; elle se trouve ainsi formée artificiellement (1), mais non par voie de synthèse.

L'acide oxalurique et l'allantoïne, soumis à l'influence des agents d'hydratation, sont résolubles à leur tour, le premier en urée et en acide oxalique, à la manière d'un uréide oxalique,

$$\underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^6H^4Az^2O^8} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2};$$

la dernière en urée et acide allanturique, à la manière d'un uréide allanturique,

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^8H^6Az^4O^6} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide allanturique.}}{C^6H^4Az^2O^6} + \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2}.$$

L'acide allanturique lui-même possède la composition d'un amide mésoxalique normal :

$$C^6H^4Az^2O^6 + 2\,H^2O^2 = C^6H^2O^{10} + 2\,AzH^3.$$

D'après ces faits analytiques,

1°. Il semble que l'on pourrait, en combinant l'acide oxalique et l'urée, puis en éliminant les éléments de l'eau, former l'acide oxalurique.

2°. En produisant l'amide mésoxalique, c'est-à-dire l'acide allanturique, puis en l'unissant avec l'urée, on obtiendrait sans doute l'allantoïne.

Tous les termes fondamentaux de la série urique se trouveraient ainsi reproduits par synthèse. L'histoire des dérivés si multipliés et si curieux qu'ils engendrent sous l'influence des agents d'oxydation et des agents de réduction, entre autres celle des matières colorantes artificielles que l'on peut préparer avec l'acide urique, serait dès lors rattachée à celle des amides de l'urée.

4. Peut-être est-il permis d'étendre à d'autres composés ces prévisions synthétiques. En effet, il existe divers principes immédiats d'origine animale, qui ne diffèrent de l'acide urique que par la proportion d'oxygène qu'ils renferment. Tels sont :

La xanthine.............	$C^{10}H^4Az^4O^4$
Et la sarcine (2)..........	$C^{10}H^4Az^4O^2$

(1) Liebig et Wöhler, *loco citato*, p. 230.

(2) Probablement identique avec l'hypoxanthine.

Or, de même que l'acide urique pourrait être un diuréide de l'acide .... $C^6H^4O^{10}$
la xanthine pourrait être un diuréide de l'acide. $C^6H^4O^8$ (1)
et la sarcine un diuréide de l'acide.......... $C^6H^4O^6$ (2)

Observons enfin que la guanine, autre alcali naturel .... $C^{10}H^5Az^5O^2$
est sans doute un amide de la sarcine, l'un des corps précédents :

$$C^{10}H^5Az^5O^2 + H^2O^2 = C^{10}H^4Az^4O^4 + AzH^3.$$

Ce dernier point est devenu probable depuis que M. Strecker a changé la guanine en sarcine, ou dans un corps isomère, à l'aide de l'acide nitreux. Mais la réaction inverse, la seule démonstrative, n'a pas encore été réalisée.

5. Ce n'est pas tout : d'après sa formule, la sarcine pourrait encore être un amide de l'acide inosique, principe immédiat contenu dans la chair musculaire,

$$\underset{\text{Sarcine.}}{C^{10}H^4Az^4O^2} = \underset{\text{Acide inosique.}}{C^{10}H^8Az^2O^{12}} + 2AzH^3 - 5H^2O^2,$$

et l'acide inosique lui-même dériver de l'union de l'urée et d'un acide $C^8H^6O^{12}$, isomérique avec l'acide tartrique, ou d'un autre acide $C^8H^4O^{10}$, homologue avec l'acide mésoxalique :

$$\underset{\text{Acide inosique.}}{C^{10}H^8Az^2O^{12}} + H^2O^2 = \underset{\text{Urée}}{C^2H^4Az^2O^2} + C^8H^6O^{12}.$$

6. Enfin la caféine...................... $C^{16}H^{10}Az^4O^4$
alcali contenu dans le café et dans le thé,
et la théobromine .... $C^{14}H^8Az^4O^4$
alcali contenu dans le chocolat, ont une formule homologue de celle de la xanthine........... $C^{10}H^4Az^4O^4$

Si donc on réussit à effectuer la synthèse de ce dernier alcali à l'aide de l'urée, il est vraisemblable qu'en remplaçant dans la réaction, soit l'urée par l'éthylurée, ou par tout autre alcali homologue, soit le générateur oxygéné par un corps ho-

---

(1) C'est la formule de l'acide malonique.
(2) C'est la formule de l'acide pyruvique.

mologue, on réussira à reconstituer synthétiquement la caféine et la théobromine.

Tous ces rapprochements sont en grande partie conjecturaux; néanmoins ils sont très-propres à montrer que la synthèse des principes immédiats naturels ne peut être réalisée tout d'abord et comme au hasard, mais seulement en suivant pas à pas les inductions tirées de la suite régulière des transformations analytiques.

§ 13.

Amides naturels dérivés des acides qui renferment 8 équivalents d'oxygène.

Les développements spéciaux qui viennent d'être donnés relativement aux amides des acides à 6 équivalents d'oxygène, s'appliquent aussi aux amides dérivés des acides à 8 et à 10 équivalents d'oxygène. Mais ces amides sont beaucoup moins connus que les premiers.

Il suffira de rappeler les amides oxaliques et succiniques cités dans les tableaux généraux, sans oublier quelques alcalamides naturels, tels que le pipérin, l'acide hyocholique et la sinapine, qui semblent résulter de l'union d'un acide à 8 et à 10 équivalents d'oxygène avec un amide organique.

Il est également utile d'indiquer ici certains amides analogues à la glycollammine et à la lactammine, mais dérivés des acides à 8 équivalents d'oxygène. Ces amides jouissent des propriétés alcalines et sont isomères avec d'autres amides neutres dérivés des mêmes générateurs.

Ainsi, par exemple, à l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, répondent :

1°. Un malamide et une malammine (1) isomères, dérivés de 2 équivalents d'ammoniaque :

$$C^8H^8Az^2O^6 = C^8H^6O^{10} + 2\,AzH^3 - 2\,H^2O^2.$$

La malammine ou asparagine est un composé naturel qui n'a

(1) Synonyme : asparagine.

point encore été formé artificiellement. Mais l'acide nitreux la change comme le malamide en acide malique.

2°. Un acide malamique, et un corps isomère, tour à tour acide et alcalin, l'acide aspartique (1), dérivés d'un seul équivalent d'ammoniaque :

$$C^8H^7AzO^8 = C^8H^6O^{10} + AzH^3 - H^2O^2.$$

Les allures de tous ces composés rappellent d'une manière frappante celles des amides précédents.

Mais ce sont encore là des exemples isolés.

On connaît également les amides suivants :

Oxyanisammine (2).......	$C^{16}H^9AzO^6$
Tyrosine................	$C^{18}H^{11}AzO^6$

semblables à la glycollammine et à l'oxybenzammine.

L'oxyanisammine est un produit artificiel, dérivé de l'acide anisique nitré; elle peut être regardée comme l'amide d'un acide oxyanisique, $C^{16}H^8O^8$. Elle est surtout intéressante par son analogie avec la tyrosine.

Cette dernière substance est un principe naturel fort répandu dans l'économie humaine; c'est également l'un des produits normaux fournis par les métamorphoses de l'albumine. Sa composition et ses propriétés semblent la rattacher à l'acide vératrique, $C^{18}H^{10}O^8$, ou à un acide isomère, dont elle serait l'amide. Mais la synthèse pourra seule décider quelle est la valeur de ce rapprochement.

§ 14.

Composés cyaniques.

1. Les composés cyaniques constituent l'un des groupes les plus complets et les mieux caractérisés de la chimie organique.

---

(1) M. Dessaignes a formé l'acide aspartique au moyen de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, en passant par un amide de l'acide maléique, $C^4H^4O^8$, comme intermédiaire; c'est un premier pas vers la synthèse de l'asparagine. *Comptes rendus*, t. XXX, p. 324; 1850.

(2) Synonyme : acide anisamique. Ce nom est impropre, car il ne s'agit point d'un amide de l'acide anisique.

Formés par des procédés de synthèse spéciaux, tous ces composés sans exception peuvent être regardés comme produits par l'union de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque, ces générateurs étant combinés sans autre phénomène que l'élimination des éléments de l'eau.

Ils donnent lieu à une multitude de dérivés dont l'ordre de complication devient toujours plus élevé; mais toutes leurs transformations s'effectuent sans sortir d'une limite définie par l'origine même qui vient d'être indiquée, c'est-à-dire sans fournir jamais, soit par hydratation, soit autrement, des produits ultimes de décomposition autres que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et l'ammoniaque.

Pour mieux faire ressortir ces relations générales entre la formation par synthèse de tous ces composés et leurs métamorphoses, on croit utile d'en résumer ici la théorie en les regardant exclusivement comme des substances amidées, dérivées de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

On ne prétend point d'ailleurs supprimer par là l'interprétation ordinaire d'après laquelle les composés cyaniques dérivent d'un radical organique particulier, le cyanogène. La méthode d'exposition qui découle de cette théorie représente les propriétés de la plupart des composés cyaniques et surtout celles des plus simples, tels que les cyanures, avec trop d'élégance et de simplicité pour qu'il soit opportun de la modifier. Mais il est toujours utile de varier les points de vue sous lesquels un même ordre de phénomènes peut être développé; car cette diversité peut devenir la source de rapprochements nouveaux et féconds.

C'est ainsi que l'application de la théorie des amides aux composés cyaniques permet de concevoir beaucoup plus clairement les relations qui existent entre l'acide cyanique, l'urée, l'ammoniaque et l'acide carbonique; elle représente avec plus de simplicité l'histoire des dérivés pyrogénés cyaniques et cyanuriques. Enfin les relations qu'elle établit entre les composés cyaniques et les combinaisons oxygénées du carbone peuvent être retournées et généralisées par leur application à tous les amides dérivés des autres classes de composés organiques. L'étude de ces derniers amides se présente ainsi sous

un point de vue nouveau, sur lequel l'attention n'a pas été jusqu'à ce jour suffisamment fixée.

2. Dans la synthèse des produits naturels les composés cyaniques remplissent un double rôle : d'un côté ils servent d'instruments et d'intermédiaires, et de l'autre ils constituent eux-mêmes certains principes immédiats. L'urée et les dérivés naturels de l'acide cyanique viennent se ranger ici, aussi bien que l'acide cyanhydrique contenu dans l'eau distillée du laurier-cerise et des amandes amères. Mais on doit attacher encore plus d'intérêt à l'intervention de ce même acide dans la synthèse des acides à 4 équivalents d'oxygène, telle qu'on peut l'opérer par le moyen des éthers cyanhydriques, et dans la synthèse des acides à 6 équivalents d'oxygène, telle qu'on réussit à l'effectuer par le moyen des aldéhydes cyanhydriques.

3. Les composés cyaniques les plus simples sont l'origine de tous les autres; ils peuvent être formés en chauffant au rouge un mélange de potasse, de carbone et de sel ammoniac (1), ou même en faisant agir l'azote de l'air sur un mélange de potasse et de charbon (2).

L'emploi du charbon, matière qui retient toujours un peu d'hydrogène et conserve une structure spéciale dépendant de son origine, laisserait encore quelque doute sur le caractère de ces formations. Mais on sait aujourd'hui produire avec certitude les composés cyaniques en employant seulement l'ammoniaque et l'oxyde de carbone. Car l'oxyde de carbone donne naissance à l'acide formique (3), et le formiate d'ammoniaque, détruit par la chaleur, se résout en eau et en acide cyanhydrique (4) :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2AzH + 2H^2O^2.$$

(1) Scheele, cité dans la *Chymie* de l'*Encyclopédie méthodique*, t. I, p. 231; 1786. — Il avait opéré, entre autres procédés, avec de la plombagine, du carbonate de potasse et du sel ammoniac.

(2) Desfosses, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XIV, p. 280, 283; 1828. Curaudeau avait déjà fait une remarque analogue.

(3) *Voir* Livre I, p. 7.

(4) Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 399; 1831.

La synthèse de l'acide cyanhydrique entraîne celle de tous les autres composés cyaniques.

En effet, les composés cyaniques peuvent être rattachés à deux groupes fondamentaux, à savoir : les amides de l'oxyde de carbone, ou, si l'on aime mieux, de l'acide formique, et les amides de l'acide carbonique. On passe d'un groupe à l'autre par un emploi convenable des agents de réduction d'une part, des agents d'oxydation d'autre part. Entre ces deux groupes se rangent divers corps intermédiaires, sortes d'amides doubles formés par les deux acides formique et carbonique, unis simultanément à l'ammoniaque; il est également permis de les dériver de l'acide oxalique, puisque cet acide peut se représenter par l'union des éléments de l'acide formique avec ceux de l'acide carbonique :

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Tous ces composés ont une tendance remarquable à éprouver des modifications moléculaires et à se transformer en polymères; mais les dérivés non azotés de ces polymères ne diffèrent point de ceux des composés primitifs.

4. Les composés cyaniques traités par les agents d'hydratation reproduisent l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acide formique et l'acide oxalique générateurs.

1°. AMIDES FORMIQUES.

Amide formique (1) :

$$C^2H^3AzO^2 = C^2H^2O^4 + AzH^3 - H^2O^2.$$

Nitrile formique, ou acide cyanhydrique :

$$C^2AzH = C^2H^2O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Sous l'influence des acides minéraux concentrés, l'acide cyanhydrique régénère l'acide formique.

---

(1) Cet amide est inconnu, mais on a obtenu l'anilide formique.

Il peut échanger son hydrogène contre un métal quelconque, en formant un cyanure :

$$C^2AzH + K = C^2AzK + H.$$

Certains cyanures métalliques, ceux de fer en particulier, s'unissent deux à deux, et forment des sels doubles dans lesquels les propriétés de l'un des métaux, celles du fer notamment, sont dissimulées, tandis que celles de l'autre métal subsistent. Tels sont les cyanoferrures........ ... $(C^2Az)^3FeK^2$
qui renferment les éléments du cyanure ferreux. (C^2Az) Fe
et les cyanoferrides .... $(C^2Az)^6Fe^2K^3$
qui renferment les éléments du cyanure ferrique $(C^2Az)^3Fe^2$

Tous ces cyanures complexes peuvent perdre leur azote sous forme d'ammoniaque, et régénérer l'acide formique ou l'oxyde de carbone, à la manière des cyanures simples et de l'acide cyanhydrique.

Les cyanures, traités par les agents d'oxydation, se transforment en amides correspondants à l'acide carbonique, c'est-à-dire en cyanates.

4°. AMIDES CARBONIQUES.

I. *Amides primaires :*

Carbamide (1).

$$C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^4, H^2O^2 + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Nitrile carbonique (2) :

$$C^2H^2Az^2 = C^2O^4, H^2O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2.$$

Acide carbamique (3) :

$$C^2H^3AzO^4 = C^2O^4, H^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

Acide carbimique (4) :

$$C^2HAzO^2 = C^2O^4, H^2O^2 + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

---

(1) Urée.
(2) Cyanamide.
(3) Inconnu à l'état libre; mais on connaît son éther, c'est le corps désigné sous le nom d'uréthane.
(4) Acide cyanique.

L'histoire de ces amides a été développée plus haut (p. 394 et suivantes).

II. *Amides secondaires :*

Acide amidé (1) :

$$C^4H^4Az^2O^6 = 2(C^2O^4, H^2O^2) + 2AzH^3 - 3H^2O^2.$$

Cet acide se forme dans la réaction de l'acide cyanique sur l'alcool. Traité par les alcalis, il ne se résout pas immédiatement en acide carbonique et en ammoniaque, mais il produit d'abord de l'urée et de l'acide carbonique ; on peut donc le regarder comme un alcalamide dérivé de l'urée :

$$C^4H^4Az^2O^6 = C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2.$$

III. *Amides tertiaires :*

Inconnus.

IV. *Amides avec excès d'ammoniaque :*

$$C^4H^5Az^3O^4 = 2(C^2O^4, H^2O^2) + 3AzH^3 - 4H^2O^2 \text{ (2)}.$$

Acide cyanurique :

$$C^6H^3Az^3O^6 = 3(C^2O^4, H^2O^2) + 3AzH^3 - 6H^2O^2,$$

et amides cyanuriques déjà cités. Dans ces amides le rapport

$$C^2O^4 : AzH^3$$

peut être égal à

$$3:3+1;\ 3:3+2;\ 3:3+3;$$
$$6:6+1;\ 6:6+3;\ \text{etc.}$$

---

(1) Acide allophanique.

(2) C'est le composé désigné sous le nom de biuret.

Ce corps peut être envisagé comme un amide carbonique dérivé de deux alcalis, à savoir : de l'urée et de l'ammoniaque :

$$C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 + AzH^3 - 2H^2O^2,$$

ou, ce qui revient au même, comme un amide allophanique

$$C^4H^4Az^2O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

Voici les deux exemples les plus compliqués que l'on connaisse :

$$C^{12}H^9Az^{11} = 6(C^2O^4, H^2O^2) + 11\,AzH^3 - 18\,H^2O^2.$$
Mélam (1).

$$C^{18}H^3Az^{13} = 9(C^2O^4, H^2O^2) + 13\,AzH^3 - 27\,H^2O^2.$$
Acide mellonhydrique (2).

L'explication de ces rapports exceptionnels se déduit des propriétés de l'acide cyanurique, c'est-à-dire qu'elle se rattache à la faculté remarquable en vertu de laquelle l'acide cyanique se transforme spontanément en un composé polymère trois fois aussi condensé, en un acide tribasique, l'acide cyanurique, $C^6Az^3H^3O^6$.

La même propriété se retrouve dans les dérivés cyaniques, car le chlorure cyanique et l'amide cyanique peuvent se changer, à l'état libre et à l'état naissant, en chlorure cyanurique, $C^6Az^3Cl^3$, et en amide cyanurique, $C^6H^6Az^6$, trois fois aussi condensés que leurs générateurs.

Or l'acide cyanurique fonctionne comme un acide tribasique ordinaire et forme des amides suivant les mêmes lois régulières. Ces amides deviennent à leur tour l'origine de dérivés nouveaux, qui renferment jusqu'à 18 équivalents de carbone. Le plus compliqué, l'acide mellonhydrique, est encore un acide tribasique; il fournirait sans doute à ce titre de nouveaux amides, sans que l'on puisse assigner de terme certain à ces complications successives.

Tous ces corps sont obtenus en définitive par synthèse, tous peuvent se représenter par les éléments de l'acide carbonique

---

(1) C'est un amide dicyanurique avec excès d'ammoniaque

$$2\,C^6H^3Az^3O^6 + 5\,AzH^3 - 6\,H^2O^2$$

ou bien une combinaison de 2 amides monocyanuriques normaux, l'un dérivé de 2 équivalents d'ammoniaque, l'autre dérivé de 3 équivalents.

(2) Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 280; 1855.

C'est un amide tricyanurique avec excès d'ammoniaque

$$3\,C^6H^3Az^3O^6 + 4\,AzH^3 - 9\,H^2O^2$$

ou bien une combinaison d'un amide monocyanurique triammoniacal et d'un amide dicyanurique monoammoniacal.

unis à ceux de l'ammoniaque avec élimination d'eau. Seulement leur formation et leur décomposition ne s'opèrent pas du premier coup et par l'union directe des générateurs binaires ; mais elles ont lieu suivant une échelle ascendante ou descendante de transformations régulières, très-propres à mettre en évidence le jeu des procédés synthétiques.

3°. AMIDES DOUBLES DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE ET DE L'ACIDE FORMIQUE, C'EST-A-DIRE DE L'OXYDE DE CARBONE. — Ces amides peuvent être regardés comme dérivés de l'acide oxalique, puisque cet acide répond à une combinaison d'acide carbonique, d'eau et d'oxyde de carbone :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2.$$

On citera seulement ici les amides biammoniacaux de cette catégorie.

Oxamide :

$$C^4H^4Az^2O^4 = C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^2O^4 + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2.$$

Oxamide sulfhydrique (1) : $C^4H^4Az^2S^4$.

Autre amide sulfhydrique (1) : $C^4H^2Az^2S^2$;

ce corps répond à : $C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^2O^4 + 2\,AzH^3 - 4\,H^2O^2$.

Nitrile oxalique, ou cyanogène :

$$C^4Az^2 = C^2O^4, H^2O^2 + C^2H^2O^4 + 2\,AzH^3 - 5\,H^2O^2.$$

Le cyanogène peut être préparé, conformément à ces relations, en décomposant l'oxalate d'ammoniaque par la chaleur. Réciproquement, dans certaines conditions, il peut fixer les éléments de l'eau et reproduire l'ammoniaque et l'acide oxalique. Traité par les agents oxydants, il produit des corps dérivés de l'acide cyanique; par les agents réducteurs, il forme des dérivés cyanhydriques. Il s'unit aux alcalis organiques en donnant naissance à des alcalis nouveaux, qui peuvent être

(1) Composé de cyanogène et d'acide sulfhydrique.

regardés comme les amides oxaliques des alcalis primitifs, et qui deviennent à leur tour l'origine de nouveaux dérivés, etc.

La formation du cyanogène dans la décomposition des cyanures métalliques par la chaleur est l'un des phénomènes les plus remarquables de la chimie organique. Il serait très-intéressant de chercher si tout nitrile, ou même tout amide, ne serait pas susceptible de donner lieu à la production de substances analogues.

A ce point de vue, la théorie du cyanogène paraît susceptible d'une généralisation extraordinaire, qui serait du même ordre que l'extension des théories de l'ammoniaque aux alcalis organiques. C'est pour mettre en évidence ces relations que l'on a cru devoir présenter ici sous un jour nouveau l'histoire des composés cyaniques.

SECTION X.

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS DES ALCOOLS.

---

§ 1.

Les propriétés physiques des alcools et celles de leurs dérivés offrent entre elles certaines relations remarquables, et peuvent être prévues et calculées, au moins d'une manière approximative.

Ces relations entre la composition chimique des corps et leurs propriétés physiques, fournissent aux expériences de synthèse un contrôle précieux, car elles permettent de connaître à l'avance, dans une certaine mesure, la plupart des propriétés physiques des corps nouveaux dont on a établi la formule et la fonction chimique.

Ce n'est point là l'unique intérêt que présentent ces rapprochements; ils jettent en outre une vive lumière sur les modifications imprimées aux corps générateurs dans l'acte de la combinaison. L'étude des composés organiques est particulièrement propre à ce genre de spéculations.

En effet, dans la chimie minérale, les combinaisons sont

très-diverses et peu comparables; elles s'opèrent avec des dégagements de chaleur souvent considérables et sous l'influence de forces tellement énergiques, que les propriétés des corps générateurs disparaissent en apparence d'une manière complète. Aussi ne peut-on guère établir jusqu'à présent de relations générales entre les propriétés d'un composé minéral et celles de ses éléments.

Au contraire, la chimie organique permet d'obtenir une infinité de substances analogues entre elles, formées suivant une loi commune de composition, et susceptibles d'offrir toute la série des rapprochements, des analogies et aussi des différences que l'on peut imaginer. Ici, les recherches physiques deviennent d'autant plus fructueuses qu'une multitude de matières organiques sont des surcomposés formés par l'association de deux principes binaires ou ternaires plus simples; de tels surcomposés sont en général produits par une affinité faible, et qui, pour se manifester, réclame le plus souvent le concours du temps et d'agents auxiliaires. De là une facilité spéciale pour étudier le phénomène de la combinaison en lui-même et dans ses résultats nécessaires, indépendamment de l'intensité plus ou moins grande des forces qui l'ont déterminé.

En effet, dans les conditions qui viennent d'être signalées, les corps générateurs, réunis sous l'influence de forces peu énergiques, conservent leurs propriétés fondamentales à peine altérées. Les diverses variables qui déterminent l'état physique des corps composants, n'éprouvent presque aucun changement au moment de la combinaison, et tout dépend sensiblement de l'équivalent. D'où résultent deux genres de relations.

Dans les unes, on déduit les propriétés du corps composé, de celles des corps générateurs, à l'aide des idées applicables aux mélanges.

Dans les autres, on se fonde sur ce principe que les petites variations d'une fonction tendent à devenir proportionnelles aux petites variations de l'une de ses variables, lorsque cette variable change seule d'une manière sensible; et on regarde les différences entre les propriétés physiques des corps analogues comme proportionnelles aux différences de leurs équivalents.

Dans tous les cas, il s'agit ici, non de lois absolues, incom-

patibles avec le phénomène de la combinaison, mais simplement de relations approximatives.

Entre les propriétés physiques des composés organiques, celles qui se prêtent ainsi à l'application du calcul et qui varient proportionnellement aux équivalents, c'est-à-dire aux masses relatives des corps entrés en combinaison, sont : la densité à l'état gazeux et la densité à l'état liquide, la chaleur spécifique, la chaleur de combustion, le point d'ébullition, l'indice de réfraction, etc. D'autres propriétés présentent un caractère plus absolu qui se définit surtout par son existence ou par son absence, sans être en général susceptible de variations proportionnelles à celles de la composition. Ces propriétés méritent également d'être remarquées, car elles sont très-propres à signaler les analogies qui peuvent exister entre divers composés : tel est l'isomorphisme entre les composés analogues, par exemple, entre les méthylsulfates et les éthylsulfates, entre certains composés chlorés et les composés hydrogénés dont ils dérivent; telles sont encore les relations établies par les pouvoirs rotatoires. Enfin d'autres propriétés varient graduellement avec l'équivalent dans une série de composés analogues, sans que l'on puisse exprimer jusqu'ici ces relations par des résultats numériques : telles sont la fusibilité, qui va d'ordinaire en décroissant dans les corps de même fonction chimique, à mesure que l'équivalent s'élève; la solubilité dans l'eau qui va de même en diminuant, tandis que va croissant la solubilité dans l'alcool, et surtout dans l'éther et dans les liquides hydrocarbonés, etc.

On s'attachera seulement ici à développer les relations numériques qui appartiennent au premier groupe de propriétés.

§ 2.

Densité à l'état gazeux.

La densité des corps simples ou composés, ramenés à l'état gazeux, est proportionnelle à leur équivalent multiplié par un nombre simple. C'est la loi de Gay-Lussac, sous un énoncé un peu modifié. Elle paraît indépendante de la puissance des affinités mises en jeu dans les combinaisons, car elle s'applique

aux composés organiques, aussi bien qu'aux composés minéraux.

En général, l'équivalent d'une substance organique réduite à l'état gazeux occupe un volume double ou quadruple de celui d'un équivalent d'oxygène pris dans les mêmes conditions; ce que l'on exprime en disant que la formule du composé organique est représentée par 2 ou par 4 volumes de vapeur. Le dernier rapport est le plus fréquent.

Dans chaque série de composés semblables, la condensation est d'ordinaire la même. Ainsi, par exemple, les équivalents de tous les alcools occupent le même volume gazeux (4 volumes); les équivalents de tous les acides hydratés et volatils occupent le même volume (4 volumes); ceux des acides anhydres monobasiques occupent 2 volumes; les équivalents de tous les éthers des acides monobasiques occupent le même volume que l'alcool générateur, etc.

Ces relations ont été précisées au fur et à mesure durant l'étude des dérivés des alcools.

§ 3.

Densité à l'état liquide.

Quand deux ou plusieurs corps se combinent, la somme des volumes qu'ils occupaient d'abord éprouve une contraction ou une dilatation d'autant plus faible, qu'il s'agit d'affinités moins actives et exercées entre corps plus analogues les uns avec les autres. Tel est précisément le cas des principes organiques complexes. Le volume d'un composé de cet ordre tend à être égal à la somme des volumes des corps générateurs diminuée du volume des corps éliminés :

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha.$$

Remarquons d'ailleurs que ces divers volumes sont proportionnels au quotient de l'équivalent des corps par leurs densités respectives : on appelle ce quotient *volume spécifique*.

Un exemple suffira pour faire comprendre cette relation et pour montrer jusqu'à quel point elle se vérifie dans l'étude physique des propriétés des éthers.

Le volume spécifique de l'éther acétique est représenté, d'après l'expérience directe, par le nombre....... $V = 107,4$

Cet éther est formé par l'union de l'alcool et de l'acide acétique, avec séparation des éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{C^8H^8O^4} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2.$$

Or le vol. spécifique de l'alcool.	$v =$	62,2
Celui de l'acide acétique.......	$v' =$	63,5
Leur somme est égale à		125,7
Il faut retrancher le volume spécifique de l'eau................	$v'' =$	18,8
Donc $v + v' - v'' =$...		106,9. $V \pm \alpha = 106,9$.

On peut encore comparer les corps analogues caractérisés par une même fonction chimique. Il suffit de déterminer la différence qui existe entre les volumes spécifiques de deux de ces corps pour connaître approximativement celle qui existe entre les volumes de tous les autres pris deux à deux.

Ainsi, par exemple, d'après M. Kopp (1), les composés doués d'une même fonction et qui diffèrent par C^2H^2, présentent entre leurs volumes spécifiques une différence sensiblement constante et égale au nombre 22. Telle est la différence entre les alcools homologues, entre les acides homologues à 4 équivalents d'oxygène, entre les éthers, entre les aldéhydes, etc.

Les éthers métamères ont le même volume spécifique.

Enfin, on peut comparer la différence qui existe entre les volumes spécifiques de deux composés liés entre eux par une filiation certaine, mais jouissant de fonctions chimiques dissemblables, avec la différence qui existe entre deux autres composés présentant entre eux la même relation que les deux premiers.

---

(1) *Voir* dans BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 322, 1856, la citation des principaux auteurs qui ont traité ces questions et le développement du point de vue nouveau signalé dans la présente Section.

Ainsi, par exemple :

		Différence.
Le volume spéc. de l'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2$..............	71,2	9,0
Celui de l'alcool, $C^4H^6O^2$...............	62,2	
Le volume spéc. du chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2$..............	75,2	11,7
Celui de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.......	63,5	
Le volume spéc. du chlorure benzoïque, $C^{14}H^6O^4 + HCl - H^2O^2$..............	137,8	10,9
Celui de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$....	126,9	

Dans ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, on a comparé les volumes des corps à la température de leur point d'ébullition, c'est-à-dire à une température définie par l'égale tension de leurs vapeurs. Cette température a été proposée avec raison par M. Kopp comme la plus convenable à ces comparaisons.

La connaissance du volume spécifique d'un corps conduit immédiatement à sa densité. On calcule ainsi la densité d'un composé organique à $\frac{1}{20}$ près de sa valeur réelle et souvent avec une approximation beaucoup plus grande. On ne saurait prétendre à plus d'exactitude, car l'hypothèse fondamentale ne peut être regardée comme vraie d'une manière absolue; et de plus le volume spécifique varie avec l'état moléculaire et avec la température.

L'étendue des variations qui peuvent résulter des états moléculaires est révélée, entre autres, par le fait suivant : la densité du carbure fondamental de l'essence du pin maritime est égale à 0,864, tandis que la densité de l'isotérébenthène, carbure isomère, doué de propriétés physiques et chimiques semblables, est égale à 0,843 : la différence est égale au $\frac{1}{40}$ de la densité.

Malgré les incertitudes qui résultent des causes indiquées ci-dessus, il est très-probable que les volumes spécifiques des composés organiques sont liés entre eux par une loi physique analogue à celle de Dulong et Petit. La formule indiquée paraît répondre au premier terme d'une série, dans le sens le plus précis du mot; elle se vérifie avec une exactitude au moins égale à la loi relative aux chaleurs spécifiques des corps sim-

ples. On sait en effet que les résultats auxquels conduit cette dernière loi s'écartent de la réalité d'un dixième environ de leur valeur absolue; cet écart résulte de causes faciles à concevoir.

§ 4.

Chaleurs spécifiques.

On peut comparer, soit la chaleur spécifique d'un composé liquide ou gazeux à la chaleur spécifique des composants pris dans le même état, soit la différence des chaleurs spécifiques de deux corps dérivés l'un de l'autre à la différence des chaleurs spécifiques de deux autres corps liés par une filiation semblable. Dans tous les cas, le calcul s'exécute de la même manière que pour les volumes spécifiques; il fournit également des résultats approximatifs. Malheureusement les déterminations expérimentales susceptibles de vérifier ces calculs sont jusqu'ici très-peu nombreuses, et il existe entre les résultats fournis par les divers observateurs des divergences souvent considérables. D'ailleurs la chaleur spécifique des liquides varie beaucoup avec la température.

Pour préciser les idées, on donnera seulement deux exemples relatifs à des composés liquides :

La chaleur spécifique de 1 équivalent d'alcool $=0,617\times46=$	28,3	28,3
Celle de 1 équivalent d'éther $=0,517\times37=$	19,1	
Celle de 1 équivalent d'eau $=1\times9=$	9,0	
	28,1	28,1

La chaleur spécifique de 1 éq. d'éther acétique $=0,474\times88=$	41,7	41,7
Celle de 1 équivalent d'alcool	28,3	
Celle de 1 équiv. d'ac. acétique $=0,509\times60=$	30,5	
	58,8	
Celle de 2 équivalents d'eau $=$	18,0	
	40,8	40,8

On peut encore énoncer la relation suivante :

A une différence de C^2H^2 entre les formules de deux composés doués d'une fonction chimique semblable répond une différence de 5,0 environ entre leurs chaleurs spécifiques rapportées à des poids équivalents. D'où il suit que si l'on compare une série de corps homologues, tels que les alcools ou les carbures d'hydrogène, leur chaleur spécifique, rapportée à des poids équivalents, croîtra proportionnellement à ces équivalents.

Ce caractère est fort important, car il établit une différence fondamentale entre les corps simples de la chimie minérale et les divers composés organiques que l'on pourrait être tenté de leur assimiler.

En effet, dans les corps simples véritables, la chaleur spécifique rapportée aux poids équivalents est sensiblement constante. Si l'équivalent d'un corps simple est double, triple, décuple, etc., de l'équivalent d'un autre corps simple, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré ce poids double, triple, décuple, sera toujours la même.

Au contraire, si l'équivalent d'un composé organique est double, triple, décuple, de celui d'un composé homologue, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré ce poids double, triple, décuple, sera environ deux fois, trois fois, dix fois aussi considérable.

Cette remarque ne s'applique pas seulement aux substances organiques, mais elle est vraie pour tous les corps composés, et elle suffirait en général pour les distinguer des corps simples véritables.

§ 5.

Chaleurs de combustion.

Les expériences de MM. Favre et Silbermann (1) permettent de comparer la chaleur de combustion des corps organiques

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 426 et suivantes; 1852. On divise ici par 1,000 les résultats exprimés en calories.

Les savants cités dans le texte n'avaient point fait les rapprochements qui suivent, si ce n'est relativement aux composés homologues.

complexes à celle de leurs générateurs. On trouve ainsi que la chaleur de combustion d'un éther est très-voisine de la somme des chaleurs de combustion des corps qui l'ont formé : il est inutile de tenir compte de l'eau éliminée, corps complétement brûlé. Exemples :

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'éther butyrique $= 7{,}091 \times 116 =$		822,7
Celle de 1 équival. d'alcool $= 7{,}184 \times 60 =$	330,5	827,4
Celle de 1 éq. d'ac. butyriq. $= 5{,}647 \times 88 =$	496,9	

La chaleur de combustion de 1 équival. d'alcool $=$	330,5
Celle de 1 équivalent d'éther $= 9{,}028 \times 37 =$	334,0
Celle de 1 éq. de gaz oléfiant $= 11{,}858 \times 28 =$	332,0

On peut remarquer que l'acide acétique, le gaz des marais et l'acétone, lesquels dérivent les uns des autres, et ne diffèrent que par des composés binaires complétement brûlés, tels que l'eau et l'acide carbonique, ont, à équivalents égaux, sensiblement la même chaleur de combustion :

La chaleur de combustion de 1 équivalent d'acide acétique, $C^4H^4O^4 = 60 \times 3{,}505 =$	210,3
Celle de 1 équival. de gaz des marais, $C^2H^4 = C^4H^4O^4 - C^2O^4 = 16 \times 13{,}063 =$	209,0
Celle de 1 équivalent d'acétone, $C^3H^3O = C^4H^4O^4 - CO^2 - HO = 29 \times 7{,}303 =$	211,8

On peut encore comparer les différences entre les chaleurs de combustion de deux corps et celle de deux autres corps qui présentent entre eux les mêmes relations de formules et de fonctions chimiques.

Par exemple, le nombre 160 exprime à peu près la différence entre les chaleurs de combustion des composés analogues dont la différence est exprimée par C^2H^2, ces composés étant rapportés à des poids équivalents. Seulement la différence des chaleurs de combustion n'est pas tout à fait constante ; elle change un peu suivant la nature des corps comparés, et même suivant leur rang dans une même série. C'est ainsi que, dans la série des carbures et des alcools, elle varie de 170 à 150, diminuant à mesure que l'équivalent s'élève.

§ 6.

Points d'ébullition.

1°. Si deux corps sont doués d'une fonction chimique semblable, et si leurs formules diffèrent par C^2H^2, leurs points d'ébullition diffèrent de 19 degrés environ. Ce nombre varie un peu suivant la fonction chimique des substances comparées.

2°. Le point d'ébullition d'un acide est situé 40 degrés au-dessus du point d'ébullition de l'alcool correspondant ; celui d'un éther est placé 82 degrés plus bas que le point d'ébullition de l'acide qui se représente par la même formule. Par conséquent, le point d'ébullition d'un éther méthylique se trouvera 63 degrés au-dessous du point d'ébullition de l'acide qui l'a formé ; celui d'un éther éthylique sera 44 degrés au-dessous de celui du même acide, etc.

Ces diverses relations ont été établies surtout par les travaux de M. H. Kopp.

En général, pour des corps analogues, les différences entre les points d'ébullition sont à peu près proportionnelles aux différences des équivalents.

Ainsi, par exemple, si 1 équivalent d'un principe oxygéné se combine à 1 équivalent d'un acide monobasique ou corps analogue avec séparation de 2 équivalents d'eau, la différence entre le point d'ébullition (E) du principe oxygéné et le point d'ébullition (e) du composé qu'il forme sera à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition (F) de l'alcool et le point d'ébullition (f) de l'éther formé par ce même acide : $E - e = F - f \pm \alpha$. On peut dire encore : la différence entre le point d'ébullition de ce dernier éther et celui du composé complexe correspondant sera à peu près la même que celle qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool et celle du corps oxygéné. Il est facile de voir que ce second énoncé rentre dans le premier. Voici des exemples :

	Différences.
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés.............. L'éther chlorhydrique, $C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2$, à 11°	67°.
L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, bout à 117 degrés..... Le chlorure acétique, $C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2$, à 55°	62°.

	Différences
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..............	42°
L'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2$, bout à 36°...	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés....	40°,5
L'éther allyléthylique, $C^6H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2$, bout à 62°,5............................	
L'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à 78 degrés..............	15°,5
L'éther allyléthylique, $C^4H^6O^2 + C^6H^6O^2 - H^2O^2$ bout à 62°,5............................	
L'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, bout à 103 degrés....	17°
L'éther allylique, $C^6H^6O^2 + C^6H^6O^2 - H^2O^2$, bout vers 86 degrés............................	

Au lieu de comparer un corps oxygéné et son dérivé, il est préférable de comparer entre eux deux corps complexes du même ordre, deux éthers par exemple, car les résultats sont d'autant plus probables, que les corps sont plus analogues :

	Différences.
L'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, bout à 11 degrés.	59°
L'éther iodhydrique, C^4H^5I, bout à 70 degrés....	
L'éther amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, bout à 104°.	44°
L'éther amyliodhydrique, $C^{10}H^{11}I$, bout à 148 degrés	
Le phénol chlorhydrique, $C^{12}H^5Cl$, bout à 136°...	54°
Le phénol iodhydrique, $C^{12}H^5I$, vers 190 degrés..	

On fera remarquer que ces divers calculs sont principalement applicables aux composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; et qu'ils ne se vérifient plus aussi bien si on les étend soit aux corps dont l'équivalent est très-faible, soit aux corps dont l'équivalent est très-élevé.

C'est ce qu'il est facile de vérifier en étudiant les composés qui renferment plus de 14 équivalents de carbone; leurs points d'ébullition sont souvent beaucoup plus voisins les uns des autres que ne l'indiquerait le calcul. Au contraire, les composés méthyliques, dont l'équivalent est très-faible, sont fréquemment ou gazeux ou notablement plus volatils qu'on ne pourrait l'induire de leur rapprochement avec les dérivés de l'alcool ordinaire.

Les relations précédentes peuvent être renversées, c'est-à-

dire que, connaissant le point d'ébullition d'un composé chlorhydrique ou acétique, ou de tout autre, on peut calculer le point d'ébullition du composé oxygéné dont il dérive. On peut également passer du point d'ébullition d'un composé chlorhydrique au point d'ébullition du composé acétique correspondant; il suffit pour cela de généraliser la relation qui existe entre l'éther chlorhydrique et l'éther acétique, etc.

Signalons encore le calcul suivant, comme déduit d'un fait empirique remarquable : si on enlève à un corps 2 équivalents d'eau, le point d'ébullition s'abaisse de 100 à 110 degrés environ (1), toutes choses égales d'ailleurs. Exemple .

	Différence.
L'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, bout à 132 degrés... L'amylène, $C^{10}H^{10}$, bout vers 35 degrés	97°.

Si l'équivalent des corps est très-élevé, cette différence diminue.

De l'ensemble des relations qui précèdent on peut en conclure un grand nombre d'autres. Voici seulement deux cas très-généraux : la fixation de H Cl doit élever le point d'ébullition d'un corps de 110 — 66 = 44 degrés environ (2) :

	Différence.
L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, bout à 161°... Son monochlorhydrate solide, $C^{20}H^{16}HCl$, bout à 206°	45°.

La fixation de H Br doit élever le point d'ébullition d'un corps de 110 — 37 = 73 degrés environ.

Toutefois, ces derniers rapports, calculés par voie de déduction successive, doivent être employés avec réserve, car ils résultent de la combinaison de plusieurs données toutes approximatives, ce qui augmente l'incertitude du résultat final.

On peut remarquer que l'abaissement du point d'ébullition d'un corps dérivé d'un autre corps par suite de l'élimination de 2 équivalents d'eau, s'applique également aux composés

(1) *Voir* SCHROEDER dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. IV. p. 53; 1848.

(2) 110 répond à la fixation de H^2O^2; 66 est la différence entre le point d'ébullition de l'alcool et celui de l'éther chlorhydrique.

formés par l'union de deux principes distincts avec cette même élimination de 2 équivalents d'eau. Pour obtenir le point d'ébullition F de ces derniers composés, il suffit d'ajouter les nombres E, f, qui expriment les points d'ébullition des deux principes générateurs et de retrancher 110 ou 120 degrés : $E + f - 120 = F$.

Soit, en effet, l'éther acétique, composé formé par l'union de l'acide acétique et de l'alcool avec élimination de H^2O^2 ·

L'acide acétique bout à.....	$117^\circ = E$.
L'alcool bout à............	$78 = f$.
$E + f =$	195
L'éther acétique bout à.....	$74 = F$.
Différence : $E + f - F =$	121

L'acide butyrique bout à....	$163 = E$.
L'alcool bout à...	$78 = f$.
$E + f =$	241
L'éther butyrique bout à...	$119 = F$.
Différence : $E + f - F =$	122

Il suffit que cette relation empirique soit vérifiée dans un ou deux cas particuliers pour qu'elle s'étende à tous les éthers, d'après les rapports établis ci-dessus. Par suite elle embrasse les diverses généralisations déjà développées.

On va même indiquer une conséquence assez singulière qui se déduit de cette relation empirique; elle conduit à une formule qui comprendrait toutes les autres. On a vu plus haut que la différence entre les points d'ébullition des corps d'une même série est à peu près constante, dans le cas où la différence entre leurs équivalents est constante :

$$E - e = F - f \pm \alpha,$$

d'où l'on tire

$$E + f - e = F \pm \alpha.$$

Si l'on donne à cette équation transformée une signification physique, on en conclut que le point d'ébullition d'un corps complexe est sensiblement égal à la somme des points d'ébul-

lition des corps générateurs diminuée du point d'ébullition du corps éliminé.

Peut-être pourrait-on rattacher cette formule à la considération des quantités totales de chaleur nécessaires pour faire prendre aux corps l'état gazeux; mais jusqu'à ce qu'elle ait été appuyée sur des considérations physiques certaines, elle ne doit être envisagée que comme un résultat purement empirique.

Voici encore une remarque qui semble se rattacher au même ordre d'idées : la densité d'une série de composés analogues pris à l'état gazeux varie proportionnellement à leur équivalent, et une relation semblable élève leurs points d'ébullition avec leurs équivalents. Au contraire, la densité calculée d'un composé pris à l'état liquide ne change pas, alors même que l'on multiplie ou que l'on divise son équivalent par un nombre simple. C'est ce qu'il est facile de voir si l'on remonte à l'équation qui représente ce dernier calcul; tous les équivalents qui y entrent peuvent être multipliés ou divisés à la fois par un nombre quelconque, sans altérer la densité théorique du composé. Ainsi, par exemple, l'éther aura la même densité à l'état liquide, qu'on le représente par la formule

$$C^4H^5O = C^4H^6O^2 - HO$$

ou bien par la même formule doublée

$$C^8H^{10}O^2 = 2\,C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Mais dans le premier cas sa densité gazeuse théorique sera moitié plus petite que dans le second, et son point d'ébullition calculé sera également situé beaucoup plus bas.

En résumé, la densité de vapeur et le point d'ébullition varient dans le même sens et conformément à la condensation plus au moins grande des principes carbonés, ce qui s'accorde avec les relations numériques plus précises qui viennent d'être signalées pour tendre à donner un fondement rationnel à l'ensemble des rapprochements empiriques développés jusqu'ici. S'ils ne constituent pas une loi proprement dite, du moins ils en sont l'indice.

Quoi qu'il en soit, et sans prétendre discuter ici complétement la question, on rappellera que tous les rapports qui pré-

cèdent doivent être regardés surtout comme déduits de l'expérience et propres à fournir des approximations utiles dans la pratique. Mais alors même qu'ils seraient l'expression d'une loi réelle, on ne peut pas espérer en déduire des résultats absolus, et cela pour divers motifs.

En effet, le point d'ébullition d'un corps ne dépend pas seulement de son équivalent, mais aussi de plusieurs autres variables. Il change avec la pression; or, les tensions de vapeur et, par suite, les points d'ébullition correspondants paraissent varier avec la température, suivant des lois particulières à chaque composé. De plus, la température d'ébullition des corps, tels que l'eau, qui prennent immédiatement une densité de vapeur proportionnelle à leur équivalent, ne saurait être comparable à la température d'ébullition des corps, tels que l'acide acétique, qui n'acquièrent l'état gazeux parfait et la densité de vapeur théorique qu'à une température beaucoup plus haute. Enfin, l'état moléculaire des corps exerce une grande influence sur leur point d'ébullition. C'est ainsi que le carbure principal de

l'essence du pin maritime bout à..............	161 degrés
et l'isotérébenthène bout à....................	177 degrés
Ce qui fait une différence égale à............	16 degrés

Or, ces deux carbures sont isomères et doués de propriétés physiques et chimiques presque identiques; et cependant la différence qui existe entre leurs températures d'ébullition est du même ordre de grandeur que les écarts signalés précédemment entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience.

§ 7.

Indices de réfraction (1).

On sait que le pouvoir réfringent d'un mélange de gaz est égal à la somme des pouvoirs réfringents des gaz qui le constituent. Cette formule s'applique également aux mélanges li-

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 342; 1856.

quides, au moins d'une manière approximative. Sans vouloir en discuter ici la signification théorique, on l'emploiera comme une formule empirique applicable aux mélanges. On appellera *pouvoir réfringent spécifique* d'un corps le produit

$$\frac{P}{\delta}(n^2 - 1),$$

P étant l'équivalent, δ la densité, n l'indice. Ce produit est la même chose que V $(n^2 - 1)$, V étant le volume spécifique.

Le pouvoir réfringent spécifique d'un éther est approximativement égal à la somme des pouvoirs réfringents spécifiques des corps générateurs, diminuée du pouvoir réfringent spécifique de l'eau éliminée.

Toutes les applications connues de cette formule portent sur des indices compris entre 1,333 et 1,511, intervalle dont la faiblesse rend les résultats moins démonstratifs.

En voici quelques-unes :

Le pouvoir réfringent spéc. de l'alcool =..	49,6	42,6
Le pouvoir de l'eau =..................	7,0	
D'où, d'après le calcul, l'indice de l'éther $n = 1,353$		
Or l'indice réel de réfraction de l'éther, $n = 1,355$		
Son pouvoir réfringent spécifique =.............		43,0

Le pouvoir de l'alcool =..................	49,6	
Celui de l'acide acétique =...............	50,3	
De la somme de ces deux nombres.........	99,9	85,9
Il faut retrancher le pouvoir de l'eau.......	14,0	
D'où, d'après le calcul, l'indice de l'éther acétique.................... $n = 1,364$		
Or l'indice réel de l'éther acétique, $n = 1,367$		
Son pouvoir réfringent spécifique = ...		88,0

On peut également comparer les différences qui existent entre les pouvoirs réfringents spécifiques des composés homologues ; on trouve ainsi que la différence correspondante à C^2H^2 est à peu près constante et égale à 18 unités.

L'ensemble de ces faits relatifs aux diverses propriétés phy-

siques, telles que les chaleurs spécifiques, les densités, les points d'ébullition, les indices de réfraction, etc., concourt à montrer toute l'importance que possède l'équivalent des corps dans les théories physiques et plus particulièrement dans celle de la chaleur. En réfléchissant sur les autres propriétés qui dépendent de la masse relative des corps, et non de conditions particulières et individuelles, on pourra sans doute découvrir d'autres relations fondées sur les mêmes idées.

CHAPITRE III.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

SECTION PREMIÈRE.

DES ALCOOLS POLYATOMIQUES EN GÉNÉRAL (1).

§ 1.

Les alcools polyatomiques jouent, vis-à-vis des alcools ordinaires ou monoatomiques, le même rôle que les acides polybasiques remplissent vis-à-vis des acides monobasiques.

Un alcool triatomique est un alcool susceptible de s'unir à 1, 2, 3, équivalents d'un acide quelconque, ou à 3 équivalents d'acides différents, avec élimination d'eau correspondante : d'où résultent des composés éthérés, analogues aux éthers ordinaires, mais combinés dans des proportions beaucoup plus variées.

On va donner d'abord la liste des alcools polyatomiques connus et examiner les procédés généraux par lesquels on peut les former; puis on passera en revue leurs dérivés, en s'attachant surtout à ceux des alcools diatomiques. On ne s'étendra point dans ce Chapitre sur les alcools triatomiques et analogues, le troisième Livre étant consacré tout entier à l'étude des plus importants de ces principes, à savoir la glycérine et les matières sucrées.

(1) BERTHELOT, Sur les alcools polyatomiques, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 429. Même recueil, 3e série, t. XLI, p. 216, 289, 386; 1854, et t. XLVII, p. 297, 348, 350; 1856, etc. — WURTZ, *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 199; 1856. *Voir* l'Introduction, Section V.

§ 2.

Voici la liste des alcools polyatomiques dont la fonction est connue ou probable :

I. *Alcools diatomiques.*

$C^{2n}H^{2n+2}O^4$ (1).

Glycol	$C^4H^6O^4$
Propylglycol (2)	$C^6H^8O^4$
Butylglycol	$C^8H^{10}O^4$
Amylglycol	$C^{10}H^{12}O^4$

$C^{2n}H^{2n}O^4$.

Le composé .... $C^{20}H^{20}O^4$

lequel s'obtient en unissant 4 équivalents d'eau avec le carbure $C^{20}H^{16}$, semble représenter un alcool diatomique (3).

$C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

Le composé (4) .... $C^{12}H^6O^4$

serait le premier terme probable.

Saligénine (5), orcine? (6)...	$C^{14}H^8O^4$
Alcool anisique (7)	$C^{16}H^{10}O^4$

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 400; 1859.

(2) M. BOUTLEROW a signalé divers composés qu'il regarde comme les dérivés du méthylglycol $C^2H^4O^4$, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 595; 1858.

(3) *Voir* BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 73; 1859.

(4) L'hydroquinon présente cette composition; mais jusqu'ici on n'est point suffisamment autorisé à regarder ce corps comme un alcool diatomique.

(5) La saligénine dérive d'un principe naturel, la salicine, et y joue un rôle analogue à celui d'un alcool. On connait d'ailleurs l'aldéhyde saligénique, $C^{14}H^6O^4$, et l'acide salicylique qui lui correspond, $C^{14}H^6O^6$, mais on n'a point encore formé de combinaisons entre les acides et la saligénine.

(6) *Voir* BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 74; 1859.

(7) CANNIZZARO et BERTAGNINI, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 188; 1856. Le caractère diatomique de cet alcool n'a pas été soupçonné jusqu'ici.

$C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Oroséline? (1)............. $C^{14}H^6O^4$

A chaque alcool monoatomique........... $C^{2n}H^{2p+2}O^2$ répond sans doute un alcool diatomique qui en diffère par l'addition de 2 équivalents d'oxygène............ $C^{2n}H^{2p+2}O^4$

II. *Alcools triatomiques* (2).

Glycérine..............................	$C^6H^8O^6$
Mannite (3)............................	$C^6H^6O^5, HO$
Dulcite (3)............................	
Pinite (3).............................	$C^6H^6O^5$
Quercite (3)...........................	
Inosite? (4)...........................	$C^6H^6O^6$
Phloroglucine? (5).....................	$C^{12}H^6O^6$

On remarquera la relation régulière qui existe entre les formules et les fonctions des corps suivants :

Alcool propylique, monoatomique........	$C^6H^8O^2$
Propylglycol, diatomique................	$C^6H^8O^4$
Glycérine, triatomique..................	$C^6H^8O^6$

Cette relation semble indiquer qu'à chaque alcool monoatomique.................................. $C^{2n}H^{2p+2}O^2$ répond un alcool triatomique................. $C^{2n}H^{2p+2}O^6$

(1) Ce composé uni aux acides valérique et angélique constitue l'athamantine et la peucédanine, deux principes immédiats naturels. — On n'a point formé artificiellement les combinaisons de l'oroséline.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*; 1854-1859. *Voir* le Livre III.

(3) Ces quatre corps peuvent aussi être envisagés comme des alcools hexatomiques, car leur formule peut être rapportée avec vraisemblance à 12 équivalents de carbone.

(4) Principe naturel, *voir* Livre III. Le composé trinitrique est le seul dérivé connu. La remarque de la note (3) s'applique aussi à l'inosite.

(5) Ce composé résulte de dédoublements analogues à ceux des composés éthérés, mais qui s'opèrent sur un principe naturel, la phlorizine. *Voir* Hlasiwetz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 118; 1855. Jusqu'ici ses combinaisons avec les acides n'ont point été formées artificiellement.

III. *Alcools tétratomiques.*

Méconine? (1), ... $C^{20} H^{10} O^{8}$
Esculétine? (2)........................ $C^{18} H^{6} O^{8}$

IV. *Alcools hexatomiques* (3).

On peut ranger ici avec grande probabilité cinq corps cités plus haut parmi les alcools triatomiques, mais dont la formule doit vraisemblablement être doublée :

Mannite (4)........................... Dulcite (4)...........................	$C^{12} H^{12} O^{10}, 2 HO$
Pinite (4)........................... Quercite (4)...........................	$C^{12} H^{12} O^{10}$
Inosite...........................	$C^{12} H^{12} O^{12}$

On y joindra les principes suivants :

Erythrite (5)...........................	$C^{12} H^{15} O^{12}$
Tous les sucres isomères..	$C^{12} H^{12} O^{12}$
Etc.	

§ 3.

Formation des alcools polyatomiques.

1. Les alcools diatomiques sont les seuls qui aient été jusqu'ici formés de toutes pièces, leur formation présente ce ca-

---

(1) Principe naturel contenu dans l'opium. *Voir* BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 75; 1859.

(2) Résulte du dédoublement de l'esculine, principe contenu dans l'écorce de l'*Æsculus hippocastanum*. M. NACHBAUR a préparé une combinaison acétique, mais par voie indirecte, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 248; 185

(3) *Voir* Livre III.

(4) *Voir* la Note (3) de la page précédente.

(5) Synonyme : érythroglucine. Peut-être cette substance doit-elle être rapportée à la formule

$$C^{8} H^{10} O^{8} = \tfrac{2}{3} C^{12} H^{15} O^{12} ?$$

Ce serait alors un alcool tétratomique.

ractère parce qu'elle se rattache à celle des carbures d'hydrogène dont on a démontré la synthèse totale dans le Livre Ier.

On peut obtenir les alcools diatomiques :

1°. Avec les carbures d'hydrogène, par oxydation indirecte ;

2°. Avec ces mêmes carbures, par hydratation ;

3°. Avec les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène.

Ces trois méthodes sont semblables à celles que l'on a employées pour réaliser la synthèse des alcools monoatomiques.

1°. A un carbure $C^{2n}H^{2n}$ on combine le chlore, le brome ou l'iode, de façon à former un chlorure, un bromure, un iodure renfermant 2 équivalents du corps halogène :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^4H^4Br^2}.$$

Ce composé est précisément l'éther dichlorhydrique, dibromhydrique, etc., de l'alcool cherché. On fait agir sur cet éther un sel d'argent à oxacide, ce qui produit une double décomposition et forme un éther dérivé de l'oxacide (1) :

$$C^4H^4Br^2 + 2\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3AgO^4} = \underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^{12}H^{10}O^8} + 2AgBr.$$

On décompose cet éther par un alcali et on obtient l'alcool cherché :

$$\underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^{12}H^{10}O^8} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + 2\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4}.$$

Si l'on prend pour point de départ un carbure d'hydrogène formé avec les éléments, la synthèse de l'alcool diatomique correspondant sera évidemment totale.

2°. Au carbure $C^{20}H^{16}$ on unit par voie indirecte 4 équivalents d'eau, et on forme un tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^4$,

$$C^{20}H^{16} + 2H^2O^2 = C^{20}H^{20}O^4,$$

lequel paraît être un alcool diatomique.

3°. L'aldéhyde anisique, $C^{16}H^8O^4$, traité par une solution alcoolique de potasse, fixe les éléments de l'eau et se sépare en

(1) WURTZ, *loco citato.*

acide anisique plus oxygéné et en alcool anisique plus hydrogéné, conformément à une réaction déjà signalée (1).

$$2C^{16}H^8O^4 + KO, HO = C^{16}H^7KO^6 + C^{16}H^{10}O^4.$$

Aldéhyde anisique. Anisate. Alcool anisique.

C'est là probablement une méthode générale applicable à un grand nombre d'aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène.

Elle ramène la synthèse totale des alcools diatomiques formés avec ces aldéhydes à celle des aldéhydes eux-mêmes. On a vu d'ailleurs comment plusieurs de ces derniers peuvent être préparés avec les acides correspondants. Par exemple, l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, s'obtient en distillant un sel de l'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$, avec un formiate. Quant à l'acide salicylique, il se forme dans la distillation sèche du benzoate de cuivre; par conséquent sa synthèse, celle de l'aldéhyde salicylique, et probablement celle de la saligénine, se trouvent ramenées à celle de l'acide benzoïque, ou, ce qui revient au même, à celle du benzoène, $C^{14}H^8$.

2. Jusqu'ici aucun alcool triatomique, tétratomique, etc., n'a été formé artificiellement avec un carbure d'hydrogène, un aldéhyde ou un acide correspondant. Ce n'est pas qu'il soit difficile de concevoir à priori la formation des divers alcools polyatomiques au moyen des carbures d'hydrogène; il semble, en effet, qu'il suffirait de prendre un dérivé trichloré, quadrichloré, etc., d'un carbure convenablement choisi et d'opérer entre ce dérivé et les sels d'argent ou de potasse une double décomposition. On obtiendrait ainsi les combinaisons d'un alcool polyatomique correspondant :

$$C^{2n}H^{2p-m}Cl^m + mH^2O^2 - mHCl = C^{2n}H^{2p}O^{2m}.$$

Composé chloré. Alcool polyatomique.

3. C'est par cette voie que les éthers trichlorhydrique, $C^6H^5Cl^3$, et tribromhydrique, $C^6H^5Br^3$, peuvent être changés en glycérine (2) :

$$C^6H^5Br^3 + 3AgO + 3HO = C^6H^8O^6 + 3AgBr.$$

Tribromhydrine. Glycérine.

---

(1) CANNIZZARO, voir p. 140.

(2) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 320; 1856, et t. LII, p. 439; 1858.

c'est-à-dire,

$$\underset{\text{Tribromhydrine.}}{C^6H^5Br^3} + 3H^2O^2 - 3HBr = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6},$$

On voit que ces éthers présentent la composition des dérivés chlorurés, bromurés d'un carbure d'hydrogène, C^6H^8. Mais les dérivés du carbure C^6H^8 n'ont pas encore été préparés directement, et les dérivés isomériques fournis par le propylène diffèrent des chlorhydrines et des bromhydrines par leurs propriétés et surtout par l'absence de la réaction précédente. En effet, le bromure de propylène bromé, $C^6H^5Br^3$, corps isomère de la tribromhydrine, placé dans les mêmes conditions, ne régénère point la glycérine.

A la vérité, l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, isomère du propylène iodé, peut servir à former la glycérine, $C^6H^8O^6$. Il suffit de traiter cet éther par le brome pour le changer en isotribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, décomposable à son tour avec régénération de glycérine (1). Mais l'éther allyliodhydrique n'a pu être préparé jusqu'ici ni avec le propylène, ni avec aucune substance, si ce n'est avec la glycérine elle-même.

D'après l'ensemble de ces faits on voit quelles espérances on peut concevoir relativement à la synthèse des alcools polyatomiques et quelles difficultés s'opposent jusqu'ici à leur réalisation. Dans tous les cas la synthèse de la glycérine, $C^6H^8O^6$, avec le propylène, C^6H^6, ou ses dérivés, bien qu'elle ne soit point encore accomplie, doit être regardée comme probable.

En résumé, ces résultats tendent à rattacher les alcools triatomiques aux carbures d'hydrogène, comme peuvent l'être déjà les alcools monoatomiques et les alcools diatomiques.

§ 4.

Retour aux carbures d'hydrogène et aux autres alcools.

1. Pour compléter ces liens, il reste à montrer comment on peut, soit renverser les réactions qui donnent naissance aux

---

(1) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 94; 1857. — *Voir* Berthelot et de Luca, même Recueil, 3e série, t. LII, p 441.

alcools diatomiques et remonter aux carbures générateurs, soit former avec les alcools triatomiques et autres les alcools plus simples et les carbures d'hydrogène.

Rien n'est plus facile que de remonter du glycol, $C^4H^6O^4$, au gaz oléfiant, C^4H^4, et à l'acétène, C^4H^6. Car il suffit de reproduire avec le glycol son éther dibromhydrique, $C^4H^4Br^2$, lequel est identique avec le bromure d'éthylène. Puis on transforme cet éther dans les carbures proposés par les méthodes de substitution inverse qui ont été déjà développées (1).

2. Une méthode semblable permet de changer la glycérine $C^6H^8O^6$, en propylène, C^6H^6, et en propionène, C^6H^8. En effet, on forme d'abord la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, avec la glycérine,

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + 3HCl - 3H^2O^2 = \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3},$$

puis on remplace le chlore de cet éther, soit par 3 équivalents d'hydrogène, soit par un seul (2),

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} + 3H - 3Cl = \underset{\text{Propionène.}}{C^6H^8}.$$

$$\underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^6H^5Cl^3} + H - 3Cl = \underset{\text{Propylène}}{C^6H^6}.$$

3. La métamorphose des alcools polyatomiques en carbures d'hydrogène permet de changer les premiers composés dans d'autres alcools renfermant la même proportion de carbone.

Après avoir transformé le glycol, par exemple..... $C^4H^6O^4$
en gaz oléfiant, il devient facile de former l'alcool
ordinaire.. $C^4H^6O^2$

4. La glycérine, alcool triatomique, peut devenir la source de quatre alcools nouveaux, l'un diatomique, les trois autres monoatomiques.

En effet on vient de voir comment la glycérine... $C^6H^8O^6$
peut être changée en propylène; or avec le propylène on forme aisément le propylglycol, diatomique. $C^6H^8O^4$
et l'alcool propylique, monoatomique............. $C^6H^8O^2$
C'est-à-dire que, cet alcool triatomique étant donné, on en fait

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 56; 1857.
(2) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 58; 1857.

dériver par des méthodes régulières les alcools diatomiques et monoatomiques qui en diffèrent seulement par leur proportion d'oxygène.

Ce n'est pas tout : la glycérine peut former l'éther allyliodhydrique (1)................................ C^6H^5I
et consécutivement l'alcool allylique.............. $C^6H^6O^2$

C'est même la seule méthode connue pour obtenir le dernier alcool.

Enfin, cette même glycérine peut se changer par la voie des fermentations, en alcool ordinaire (2)............. $C^4H^6O^2$

C'est ainsi qu'un alcool polyatomique comprend parmi ses dérivés réguliers tout un ensemble d'alcools plus simples.

5. Aucun autre alcool triatomique n'a été changé jusqu'ici par voie purement chimique, en un carbure d'hydrogène, ni même en un alcool correspondant. Cependant il est utile de remarquer que la mannite, la dulcite et les sucres, soumis à l'action des ferments, produisent, comme la glycérine, de l'alcool ordinaire................................ $C^4H^6O^2$

Bien plus, les sucres, $C^{12}H^{12}O^{12}$, sous ces mêmes influences, peuvent se changer en mannite............ $C^{12}H^{14}O^{12}$
et en glycérine................................ $C^6H^8O^6$
c'est-à-dire en d'autres alcools polyatomiques.

6. Réciproquement, la mannite et la glycérine peuvent être transformées par fermentation en un sucre proprement dit (3).

Cependant les métamorphoses directes ou inverses de tous ces corps sont encore peu connues. En général, le peu de stabilité de ces alcools, joint au petit nombre d'années écoulées depuis la découverte de leurs fonctions véritables n'a pas encore permis d'en poursuivre l'étude d'une manière aussi approfondie que celle de la glycérine.

---

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257; 1855; et t. XLVIII, p. 288; 1856.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 346; 1857.

(3) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 369; 1857.

§ 5.

Dérivés des alcools polyatomiques en général.

Aux alcools diatomiques, triatomiques, etc., répondent des dérivés analogues à ceux des alcools monoatomiques, à savoir :

Des composés éthérés;

Des composés formés par déshydratation;

Des composés formés par oxydation ou par réduction;

Des dérivés alcalins;

Des aldéhydes;

Des dérivés acides, etc.

La formule de tous ces dérivés et, jusqu'à un certain point, leur mode de formation peuvent être prévus aisément en s'appuyant sur une généralisation simple et régulière.

En effet, chaque équivalent d'un alcool triatomique, par exemple, représente 3 équivalents d'un alcool monoatomique, intimement unis et inséparables.

Par conséquent un tel alcool fournira :

1°. Les mêmes dérivés que 1 équivalent d'alcool monoatomique, qui entrerait en réaction en demeurant uni à 2 équivalents du même alcool non modifié.

Cette première catégorie est évidemment engendrée suivant les mêmes équations que les dérivés des alcools monoatomiques. Ainsi :

La glycérine peut s'unir à 1 équivalent d'acide chlorhydrique ou à 1 équivalent d'acide benzoïque, d'où résultent des combinaisons primaires tout à fait analogues aux éthers chlorhydrique et benzoïque de l'alcool ordinaire,

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Monobenzoïcine}}{C^{20}H^{12}O^{8}} = \underset{\text{Glycérine}}{C^{6}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^{2}O^{2}. \\ \underset{\text{Éther benzoïque}}{C^{18}H^{10}O^{4}} = \underset{\text{Alcool}}{C^{4}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^{2}O^{2}. \end{array}\right.$$

De même, la glycérine peut perdre 2 équivalents d'hydrogène et gagner 2 équivalents d'oxygène, en formant de l'acide gly-

cérique, conformément à l'équation qui déduit l'acide acétique de l'alcool ordinaire :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} - H^2 + O^2 = \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^6H^6O^8}. \\ \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2 + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4}. \end{array}\right.$$

Chacun des dérivés éthérés de cette catégorie représente un alcool diatomique, quant à son aptitude à entrer ultérieurement dans des combinaisons nouvelles.

2°. Un alcool triatomique fournira les mêmes dérivés que 2 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction en demeurant unis à 1 équivalent du même alcool non modifié. Les deux équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous deux à la fois la même réaction ou deux réactions différentes. Ce sont là des dérivés secondaires.

On peut se représenter cette seconde catégorie de dérivés en combinant deux à deux les dérivés des alcools monoatomiques, ou bien en regardant les dérivés primaires de la glycérine comme aptes à entrer en combinaison à la manière des alcools monoatomiques.

Voici quelques exemples :

La glycérine peut s'unir à 2 équivalents du même acide ou à 2 équivalents d'acides différents, tout comme si deux éthers identiques ou différents d'un même alcool monoatomique entraient en combinaison l'un avec l'autre,

$$\underset{\text{Diacétine.}}{C^{14}H^{12}O^{10}} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Acide acétique}}{2\,C^4H^4O^4} - 2\,H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Acétochlorhydrine.}}{C^{10}H^9ClO^6} = \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6} + \underset{\text{Ac. acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Ac. chlorhydrique.}}{HCl} - 2\,H^2O^2.$$

Ces deux composés pourraient également être envisagés comme formés par la combinaison de la monacétine avec les acides acétique et chlorhydrique :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Monacétine.}}{C^{10}H^{10}O^8} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2 = \underset{\text{Diacétine.}}{C^{14}H^{12}O^{10}}. \\ \underset{\text{Monacétine.}}{C^{10}H^{10}O^8} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} - H^2O^2 = \underset{\text{Acétochlorhydrine}}{C^{10}H^9ClO^6} \end{array}\right.$$

Au lieu de combiner le dérivé primaire avec 1 équivalent d'acide, on pourrait le réduire, l'oxyder, l'unir à l'ammoniaque, etc. Les composés de ce nouveau genre que fournirait la glycérine sont encore peu connus, mais on peut en prévoir l'existence d'après les observations relatives à la salicine.

En effet, ce principe naturel est susceptible de diverses métamorphoses remarquables dont l'explication se déduit avec facilité de la théorie générale des alcools polyatomiques. La salicine, d'après les épreuves analytiques, peut être envisagée comme une combinaison de glucose et de saligénine (1) :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} - H^{2}O^{2},$$

c'est-à-dire comme un composé primaire dérivé de deux alcools polyatomiques. D'après ce qui précède, un tel composé doit être encore apte à jouer le rôle d'un alcool.

C'est en effet ce qui résulte de l'étude d'un autre principe naturel, la populine ou benzosalicine, qui peut être envisagée, d'après les épreuves analytiques, comme une combinaison de la salicine avec l'acide benzoïque :

$$\underset{\text{Populine.}}{C^{40}H^{22}O^{16}} = \underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^{2}O^{2},$$

$$\underset{\text{Populine.}}{C^{40}H^{22}O^{16}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - 2H^{2}O^{2}.$$

c'est-à-dire comme un composé analogue à l'acétochlorhydrine.

Ce n'est pas tout : le dérivé primaire, la salicine, peut perdre 2 équivalents d'hydrogène à la manière d'un alcool véritable et former un dérivé analogue à l'aldéhyde, l'hélicine,

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} - H^{2} = \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}}. \\ \underset{\text{Alcool.}}{C^{4}H^{6}O^{2}} \quad - H^{2} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}}. \end{array}\right.$$

Cette hélicine peut d'ailleurs être également envisagée comme

---

(1) *Voir* Livre III, Chapitre IV.

une combinaison de glucose et d'aldéhyde salicylique, c'est-à-dire comme un dérivé primaire correspondant à la saligénine :

$$\underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} - H^{2}O^{2}.$$

On voit clairement ici suivant quelles lois les dérivés secondaires d'un alcool polyatomique se déduisent, soit des dérivés primaires, soit de l'alcool lui-même.

Il y a plus : quand il s'agit d'un alcool triatomique, son aptitude à entrer en combinaison n'est pas encore épuisée par la formation des dérivés éthérés secondaires, et dès lors chacun de ceux-ci peut jouer le rôle d'un alcool monoatomique, quant à son aptitude à former ultérieurement des combinaisons nouvelles.

3°. C'est ainsi qu'un alcool triatomique fournit les mêmes dérivés que 3 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction simultanément et en demeurant combinés. Ces 3 équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous trois à la fois la même réaction, ou deux réactions ou même trois réactions différentes. D'où résultent des dérivés tertiaires.

Telles sont les combinaisons que la glycérine forme avec un, deux ou trois acides différents :

Triacétine,
Acétodichlorhydrine,
Acétochlorhydrobromhydrine.

C'est encore ainsi que l'on doit concevoir la formation de la benzohélicine, produit tertiaire dérivé de la benzosalicine (produit secondaire), suivant la même loi qui lie l'aldéhyde avec l'alcool ordinaire :

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Benzosalicine.}}{C^{40}H^{22}O^{16}} - H^{2} = \underset{\text{Benzohélicine.}}{C^{40}H^{20}O^{16}}. \\ \underset{\text{Alcool}}{C^{4}H^{6}O^{2}} - H^{2} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{4}H^{4}O^{2}}. \end{array}\right.$$

En terminant ces développements, il importe de remarquer qu'il faut se garder d'assimiler un sesquioxyde métallique à un alcool triatomique, en se fondant sur une trompeuse analogie entre le nombre d'équivalents d'acides inscrits, d'une part, dans les formules des sels du sesquioxyde et, d'autre part, dans les formules des éthers de l'alcool triatomique.

Ce rapprochement repose sur une fausse interprétation de l'idée d'équivalent appliquée aux sesquioxydes métalliques. L'équivalent de ces oxydes, rapporté à celui des acides qu'ils saturent comme unité, renferme en général la même proportion d'oxygène que l'équivalent d'un protoxyde. Si on triple leur formule, c'est par convention et pour éviter les nombres fractionnaires.

Au contraire, l'équivalent d'un alcool triatomique ne saurait être divisé par 3. En effet, le caractère essentiel d'un alcool triatomique réside dans la possibilité de l'unir à volonté, soit à 1, 2, 3 équivalents d'un acide quelconque, soit à trois acides différents.

Or aucun sesquioxyde métallique ne forme jusqu'ici, ni trois séries régulières de sels définis avec un acide quelconque, ni des sels définis en s'unissant à trois acides différents simultanément. L'existence d'une base minérale polyacide, analogue à un alcool polyatomique, n'a rien de contradictoire à priori, mais aucun fait n'autorise à en admettre la réalité.

On peut résumer sous une forme très-concise les généralités qui précèdent à l'aide de quelques formules.

Soit a un alcool monoatomique, et b, b', b'' ses dérivés, formés suivant une équation définie qui peut être la même ou être différente pour b, b', b'' :

$$a + x - y = b,$$
$$a + x' - y' = b'.$$
$$a + x'' - y'' = b''.$$

Un alcool diatomique sera représenté par $(a+a) = \mathrm{B}$; il fournira :

1°. Des dérivés primaires correspondants à $b + a$ et $b' + a$.

C'est-à-dire :

$$\mathrm{B} + x - y,$$
$$\mathrm{B} + x' - y'.$$

2°. Des dérivés secondaires correspondants à $b + b'$.

C'est-à-dire :

$$\mathrm{B} + x - y + x' - y'.$$

Un alcool triatomique sera représenté par $(a + a + a) = \mathrm{T}$; il fournira :

1°. Des dérivés correspondants à $b + 2a$.

C'est-à-dire :

$$T+x-y,\quad T+x'-y',\quad T+x''-y'',$$

$$\left\{\begin{array}{ccccccc} a & + & x & - & y & = & b \\ C^4H^6O^2 & + & C^4H^4O^4 & - & H^2O^2 & = & C^8H^8O^4. \\ \text{Alcool.} & & \text{Acide acétique.} & & & & \text{Éther acétique.}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ccccccc} T & + & x & - & y & & \\ C^6H^8O^6 & + & C^4H^4O^4 & - & H^2O^2 & = & C^{10}H^{10}O^8. \\ \text{Glycérine.} & & \text{Acide acétique.} & & & & \text{Monacétine} \\ T & + & x' & - & y' & & \\ C^6H^8O^6 & + & HCl & - & H^2O^2 & = & C^6H^7ClO^4. \\ \text{Glycérine.} & & \text{Acide chlorhydrique.} & & & & \text{Monochlorhydrine} \\ T & + & x'' & - & y'' & & \\ C^6H^8O^6 & + & HBr & - & H^2O^2 & = & C^6H^7BrO^4. \\ \text{Glycérine.} & & \text{Acide bromhydrique.} & & & & \text{Monobromhydrine.}\end{array}\right.$$

2°. Des dérivés secondaires conformes aux équations des alcools diatomiques, et correspondants à $b+b'+a$.

C'est-à-dire :

$$T+x-y+x'-y'.$$

$$\begin{array}{ccccccccc} T & + & x & - & y & + & x' & - & y' \\ C^6H^8O^6 & + & C^4H^4O^4 & - & H^2O^2 & + & HCl & - & H^2O^2 \\ \text{Glycérine} & & \text{Acide acétique.} & & & & \text{Acide chlorhydrique} & & \end{array}$$

$$= C^{10}H^9ClO^6.$$

Acétochlorhydrine.

3°. Des dérivés tertiaires correspondants à la somme de trois équations des dérivés des alcools monoatomiques, $b+b'+b''$.

C'est-à-dire :

$$T+x-y+x'-y'+x''-y''.$$

$$\begin{array}{ccccccccccccc} T & + & x & - & y & + & x' & - & y' & + & x'' & - & y''' \\ C^6H^8O^6 & + & C^4H^4O^4 & - & H^2O^2 & + & HCl & - & H^2O^2 & + & HBr & - & H^2O^2 \\ \text{Glycérine.} & & \text{Ac. acétique} & & & & \text{Ac. chlorhydrique.} & & & & \text{Ac. bromhydrique.} & & \end{array}$$

$$= C^{10}H^8ClBrO^4.$$

Acétochlorhydrobromhydrine.

Tel est l'algorithme le plus simple qui puisse résumer toutes les métamorphoses des alcools polyatomiques, sans l'intervention d'aucun symbole hypothétique et en ramenant toujours les dérivés aux corps générateurs. Cet algorithme s'applique non-seulement aux composés formés par élimination d'eau, mais

aussi aux dérivés par oxydation, réduction, etc. Il serait facile de montrer à priori comment il se diversifie dans les divers cas et particulièrement vis-à-vis des acides polybasiques, de l'ammoniaque et dans la formation des composés amidés produits par les diammines et par les triammines; mais on reviendra, dans le Livre III, avec plus de développement, sur les applications de cet algorithme, les unes vraisemblables, les autres réalisées.

SECTION II.

ALCOOLS DIATOMIQUES.

---

§ 1.

La liste de ces alcools a été donnée p. 432.

On a également signalé par quelles méthodes ils peuvent être formés, soit au moyen des carbures d'hydrogène, soit au moyen des aldéhydes qui renferment 4 équivalents d'oxygène.

Voici leurs principaux dérivés; un grand nombre sont métamères avec les combinaisons dérivées des aldéhydes.

§ 2.

Combinaisons avec les acides.

1. Les alcools diatomiques peuvent s'unir, soit à 1 équivalent d'acide monobasique, soit à 2 équivalents du même acide ou d'acides différents:

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{Glycol monacétique.}}{C^8H^8O^6} = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - H^2O^2, \\ \underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^{12}H^{10}O^8} = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + 2\underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} - 2H^2O^2. \end{array}\right.$$

$$\underset{\text{Glycol dichlorhydrique.}}{C^4H^4Cl^2} = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} - 2H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Glycol disulfhydrique (1).}}{C^4H^6S^4} = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{2H^2S^2} - 2H^2O^2.$$

---

(1) Voir p. 221.

Les composés dichlorhydriques sont très-remarquables par leur identité avec les chlorures des carbures d'hydrogène.

Les composés formés par deux acides différents sont peu connus; on citera seulement le glycol acétochlorhydrique :

$$C^8H^7ClO^4 = C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 + HCl - 2H^2O^2,$$

et la combinaison d'essence de moutarde et d'acide sulfhydrique, laquelle peut être envisagée comme du propylglycol sulfhydrosulfocyanique :

$$C^8H^7AzS^4 = C^6H^8O^4 + C^2HAzS^2 + H^2S^2 - 2H^2O^2.$$

2. On conçoit encore l'existence d'une autre série de composés formés par l'union d'un alcool diatomique et d'un seul équivalent d'acide avec élimination de 4 équivalents d'eau :

$$\text{Glycol} + \text{Acide} - 2H^2O^2.$$

Une série analogue existe avec la glycérine; mais aucun terme de cet ordre n'est connu avec les alcools diatomiques, à moins que l'on ne veuille y rapporter l'éthylène chloré :

$$\underset{\text{Éthylène chloré.}}{C^4H^3Cl} = \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} - 2H^2O^2,$$

mais il faudrait prouver que ce composé est apte à régénérer directement le glycol (1).

3. Le seul acide bibasique dont les combinaisons avec un alcool diatomique aient été analysées, est l'acide sulfurique; il forme deux composés acides, l'un monobasique (2) :

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2O^6, H^2O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Acide glycolmonosulfurique.}}{C^4H^6O^4, S^2O^6},$$

l'autre bibasique (3) :

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + 2\underset{\text{Acide sulfurique.}}{(S^2O^6, H^2O^2)} - 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide glycoldisulfurique.}}{C^4H^6O^4, S^4O^{12}},$$

---

(1) Sur ces rapprochements et sur d'autres analogues entre les éthers de l'alcool allylique et ceux du propylglycol, *voir* BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVIII, p. 301, 302 ; 1856.

(2) M. SIMPSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 356; 1859.

(3) Expérience inédite. On obtient ce composé par la réaction à 100 degrés du sulfate d'argent et de l'acide sulfurique sur le bromure d'éthylène.

4. Les combinaisons des glycols avec les acides, soumises à l'influence des alcalis, reproduisent leurs générateurs.

En fixant ainsi les éléments de l'eau, le glycol dicyanhydrique pourrait peut-être, au lieu de reproduire le glycol, former de l'acide succinique, conformément à la production de l'acide propionique au moyen de l'éther cyanhydrique :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4, AzH^3,$$

Ether cyanhydrique. — Acide propionique.

$$C^8H^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^8H^6O^8, 2AzH^3.$$

Glycol dicyanhydrique. — Acide succinique.

Si la saligénine, l'orcine, l'oroséline et le tétrahydrate d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{20}O^4$, sont réellement des alcools diatomiques, la décomposition de leurs éthers exigera sans doute des précautions spéciales. En effet, l'orcine s'altère sous l'influence de l'air et des alcalis; quant à la saligénine, à l'oroséline et au composé $C^{20}H^{20}O^4$, ils perdent très-aisément une partie de leur oxygène sous forme d'eau, lorsqu'ils sont soumis à l'influence de la chaleur ou des acides. C'est ainsi que le dichlorhydrate, $C^{20}H^{18}Cl^2$, qui répond au tétrahydrate $C^{20}H^{20}O^4$, traité par les alcalis, ne reproduit pas le composé correspondant, $C^{20}H^{20}O^4$, mais un monohydrate, $C^{20}H^{17}O$.

On voit encore ici que la stabilité diminue et que les réactions deviennent plus délicates à mesure que l'équivalent s'élève.

§ 3.

Combinaisons avec les alcools monoatomiques.

Glycol éthylique... $C^8H^{10}O^4 = C^4H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2$

Glycol diéthylique. $C^{12}H^{14}O^4 = C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2$

On n'a point cherché à reproduire le glycol avec ces corps; peut-être y réussira-t-on par l'intervention du perchlorure de phosphore, lequel semble apte à régénérer le glycol dichlorhydrique; or avec ce dernier on peut obtenir le glycol lui-même.

Les combinaisons des alcools diatomiques entre eux et les éthers mixtes qui résulteraient de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent d'alcool monoatomique, unis à la fois à 1 équivalent d'alcool diatomique, sont encore inconnus.

§ 4.

Dérivés par déshydratation.

A un alcool diatomique qui renferme 4 équivalents d'oxygène, doivent répondre 4 composés formés par déshydratation :

Alcool diatomique.......	$C^{2n} H^{2p+2} O^4$
1er composé........................	$C^{2n} H^{2p+1} O^3$
2e composé ou éther proprement dit..	$C^{2n} H^{2p} O^2$
3e composé........................	$C^{2n} H^{2p-1} O$
4e composé ou carbure..............	$C^{2n} H^{2p-2}$

1. On a préparé récemment un composé du premier type, le glycolide, $C^4 H^5 O^3$ (1). Si l'oroséline, $C^{14} H^6 O^4$, est réellement un alcool diatomique, l'orosélide (2), $C^{14} H^5 O^3$, formé dans la réaction du gaz chlorhydrique sur ses éthers, serait également un composé de cette catégorie. On n'a pas cherché à reproduire le glycol avec le glycolide, ni l'oroséline avec l'orosélide.

2. On obtient un corps du second type avec le glycol, en traitant par la potasse aqueuse le glycol monochlorhydrique (3) :

$$\underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{C^4 H^5 Cl O^2} + KO = \underset{\text{Éther glycolique.}}{C^4 H^4 O^2} + KCl + HO.$$

L'éther glycolique s'unit directement aux acides à la façon du glycol; il peut même se combiner aux éléments de l'eau et reproduire le glycol générateur.

La formation régulière de l'éther glycolique ne s'opère point dans toutes les circonstances; aussi est-il utile de donner quelques détails sur les résultats divers que l'on peut rencontrer, en cherchant à réaliser sa formation ou celle des composés analogues.

1°. Si l'on déshydrate les glycols par le chlorure de zinc, on obtient, non point les éthers véritables comparables au précé-

(1) Lourenço, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 619; 1859.

(2) Synonyme : oroséIone.

(3) Wurtz, *loco citato*. Le chloral, $C^4 H Cl^3 O^2$, dont la constitution est encore inconnue, pourrait être un éther glycolique trichloré.

dent, mais les aldéhydes qui leur sont isomères (1). On ne revient point d'ailleurs de l'aldéhyde au glycol, à moins de former d'abord l'éthylène lui-même.

2°. En cherchant à préparer l'éther du méthylglycol, $C^2H^2O^2$, on a obtenu un corps deux fois aussi condensé, $C^4H^4O^4$. Ce composé, traité par l'iodure de phosphore, reproduit l'éther diiodhydrique du méthylglycol générateur (2).

3°. Au type général $C^{2n}H^{2p}O^2$ répondent encore la salirétine, $C^{14}H^6O^2$, produit dérivé de la saligénine, $C^{14}H^8O^4$, et un hydrate liquide, $C^{20}H^{18}O^2$ (3), dont la formation précède celle du tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^4$, et qui fournit le même dichlorhydrate, $C^{20}H^{18}Cl^2$. Avec la salirétine, on n'a point reproduit la saligénine; mais le bihydrate, $C^{20}H^{18}O^2$, peut être facilement changé en tétrahydrate, $C^{20}H^{20}O^4$ (3).

3. Le composé à un seul équivalent d'oxygène n'a pas été formé avec les glycols; mais le corps $C^{20}H^{20}O^4$ se métamorphose sous l'influence des acides en un monohydrate, $C^{20}H^{17}O$, qui répond à ce type. Ce monohydrate (3) peut régénérer à volonté soit le dichlorhydrate, $C^{20}H^{18}Cl^2$, soit le composé primitif, $C^{20}H^{20}O^4$.

4. Quant au carbure, $C^{2n}H^{2p-2}$, il est inconnu avec les glycols; mais le carbure $C^{20}H^{16}$ présente précisément cette relation vis-à-vis du composé $C^{20}H^{20}O^4$, qu'il sert à former. D'ailleurs ce dernier tétrahydrate, traité par les agents déshydratants, reproduit facilement un carbure isomérique avec son générateur.

5. Il est probable que les éthers primaires d'un alcool diatomique peuvent perdre 1 et 2 équivalents d'eau en formant de nouveaux dérivés éthérés. Les derniers résulteraient, en définitive, de l'union d'un alcool diatomique et d'un seul équivalent d'acide, avec séparation de 4 équivalents d'eau; ils ont été signalés plus haut. Quant aux premiers, ils seraient intermédiaires par leur composition et joueraient vis-à-vis des éthers primaires le même rôle que l'éther simple vis-à-vis de l'alcool. Peut-être le composé connu sous le nom de chloré-

(1) Wurtz, *loco citato*.
(2) Boutlerow, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 137; 1859.
(3) Berthelot, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIX, p. 35 et 36; 1856.

théral, C^4H^4ClO, dérive-t-il de cette façon du glycol monochlorhydrique, $C^4H^5ClO^2$.

§ 5.

Combinaisons ammoniacales (1).

Elles peuvent résulter de l'union des alcools diatomiques, soit avec 1 seul équivalent d'ammoniaque (monammines), soit avec 2 équivalents d'ammoniaque (diammines). Leur formule se déduit de celle des composés ammoniacaux dérivés des alcools monoatomiques.

1. *Monammines.* — A 1 équivalent d'ammoniaque peuvent s'unir :

1°. 1, 2, 3, 4 équivalents d'un alcool diatomique jouant simplement le rôle monoatomique, d'où résultent les composés suivants, dans les symboles desquels N représente AzH^3; B représente la formule d'un alcool diatomique, H représente H^2O^2:

$B + N - H$ (alcali primaire);
$B + B' + N - 2H$ (alcali secondaire);
$B + B' + B'' + N - 3H$ (alcali tertiaire);
$B + B' + B'' + B''' + N, (HO) - 4H$ (alcali de la 4e classe).

Aucun de ces alcalis n'a été formé jusqu'à présent avec certitude.

2°. 1, 2 équivalents d'un alcool diatomique jouant complétement le rôle diatomique, c'est-à-dire remplissant chacun la place de 2 équivalents d'un alcool monoatomique :

$B + N - 2H$ (alcali secondaire);
$B + B' + N, (HO) - 4H$ (alcali de la quatrième classe);

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + AzH^3 - 2H^2O^2 = \underset{\text{Acétylammine.}}{C^4H^5Az.}$$

3°. Un ou plusieurs de ces équivalents d'alcool diatomique

(1) CLOEZ, Journal *l'Institut*, p. 213; 1853; — *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 345; 1858; — Journal *l'Institut*, p. 233; 1859. — HOFMANN, *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 255; 1858; t. XLVII, p. 558; 1858; t. XLVIII, p. 1085; 1859; — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 206 et 356; 1859.

peut être remplacé, soit par le même nombre d'équivalents d'alcool monoatomique dans les formules (1°); par exemple :

$$B + B' + a + N - 3H \text{ (alcali tertiaire)};$$

soit par un nombre double d'équivalents d'alcool monoatomique dans les formules (2°) ; par exemple :

$$B + 2a + N, (HO) - 4H \text{ (alcali de la quatrième classe)}.$$

Aucun cas de ce genre n'a encore été réalisé.

4°. Enfin on peut obtenir des alcalis renfermant à la fois un alcool diatomique jouant le rôle de 2 équivalents monoatomiques, et 1 ou 2 équivalents monoatomiques; ces derniers peuvent être d'ailleurs, soit des alcools monoatomiques véritables :

$$B + \bar{a} + N - 3H \text{ (alcali tertiaire)};$$
$$B + a + a' + N, (HO) - 4H \text{ (quatrième classe)};$$

soit des alcools diatomiques (B) jouant simplement le rôle monoatomique :

$$B + (B') + N - 3H \text{ (alcali tertiaire)};$$
$$B + (B') + (B'') + N, (HO) - 4H \text{ (quatrième classe)};$$
$$B' + a + (B') + N, (HO) - 4H \text{ (quatrième classe)};$$

Aucun cas de ce genre n'a encore été réalisé.

2. *Diammines.* — A 2 équivalents d'ammoniaque on peut concevoir unis 1, 2, 3, 4 équivalents d'alcool diatomique jouant complétement le rôle diatomique, avec élimination de 4, 8, 12, 14 équivalents d'eau. Un ou plusieurs de ces équivalents d'alcool diatomique peuvent être remplacés par un nombre double d'équivalents d'alcools monoatomiques.

Il serait facile de développer le tableau algébrique des formules de ces alcalis à l'aide de considérations analogues aux précédentes. Mais on préfère se borner à donner la liste des diammines réellement connues jusqu'à présent :

1°. $$B + 2N - 2H \text{ (alcali primaire)} :$$

$$C^4H^6O^4 + 2AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^{10}Az^2O^2 \text{ (1)}.$$

---

(1) Renferme 2 équivalents d'eau de plus que la formule générale n'en indique.

2°. $2B + 2N - 2.2H$ (alcali secondaire) :

$$2\,C^4H^6O^4 + 2\,AzH^3 - 4\,H^2O^2 = C^8H^{10}Az^2 \text{ (1)}.$$

3°. $B + 2a + 2N - 2.2H$ (alcali secondaire) :

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Phénol.}}{2\,C^{12}H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 4\,H^2O^2 = C^{28}H^{16}Az^2.$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 3\,H^2O^2 = C^{12}H^{18}Az^2O^2 \text{ (2)}.$$

4°. $3B + 2N - 2.3H$ (alcali tertiaire) :

$$3\,C^4H^6O^4 + 2\,AzH^3 - 6\,H^2O^2 = C^{12}H^{12}Az^2.$$

5°. $2B + 2a + 2N - 2.3H$ (alcali tertiaire) :

$$\underset{\text{Glycol.}}{2\,C^4H^6O^4} + \underset{\text{Phénol.}}{2\,C^{12}H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 6\,H^2O^2 = \underset{\text{Acétylaniline.}}{C^{32}H^{18}Az^2}.$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{2\,C^4H^6O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^4H^6O^2} + 2\,AzH^3 - 5\,H^2O^2 = C^{16}H^{20}Az^2O^2 \text{ (2)}.$$

Les diammines s'unissent à 2 équivalents d'hydracide et probablement d'acide quelconque. Ce caractère, aussi bien que leur composition, les rapproche des bases diazotées qui résultent de la réduction des composés dinitrés, telles que la benzidine, $C^{12}H^8Az^2$, dérivée de la benzine dinitrée, et l'alcali $C^{20}H^{10}Az^2$, dérivé de la naphtaline dinitrée, etc. (3).

3. Pour compléter ce tableau, il est nécessaire de tenir compte des bases qui pourront dériver des éthers primaires des alcools diatomiques.

En effet, ces éthers, formés par l'union de 1 équivalent d'alcool diatomique et d'un seul équivalent d'acide, sont capables de s'unir encore à 1 équivalent d'acide, d'alcool ou d'ammoniaque. Chacun d'eux joue ainsi le rôle d'un alcool monoatomique et, comme tel, peut fournir des alcalis conformément aux mêmes équations.

---

(1) On a préparé deux bases de cette composition ; l'une est biacide (acétylammine), et peut être aussi rapportée aux monoammines ; l'autre, monoacide, a été obtenue récemment par M. Cloez.

(2) Renferme 2 équivalents d'eau de plus que la formule générale n'en indique

(3) On peut rapporter la première à l'oxyphénol, $C^{12}H^6O^4$, et la seconde à un composé naphtalique analogue, $C^{20}H^8O^4$, c'est-à-dire à deux phénols diatomiques (*voir* le Chapitre IV).

Voici divers faits susceptibles d'être expliqués par cette manière de voir,

La triméthylammine agissant sur le glycol dibromhydrique forme un bromure,

$$C^6H^9Az + C^4H^4Br^2 = C^{10}H^{13}AzBr^2,$$

dans lequel la moitié du brome seulement peut être éliminée par double décomposition saline.

Cette double décomposition donne naissance à des sels dans lesquels l'autre moitié du brome passe de combinaison en combinaison, comme s'il faisait partie d'un alcali bromuré spécial. La formule du chlorure est la suivante : $C^{10}H^{13}BrAzCl$.

Mais si l'on fait agir l'oxyde d'argent sur ce même bromure, tout le brome s'élimine sous une forme équivalente à l'acide bromhydrique et on obtient une base, probablement oxygénée, dont le chlorure répond à la formule $C^{10}H^{12}AzCl$.

De prime abord, l'existence des deux alcalis précédents semble en dehors de toutes les prévisions régulières.

En effet, le chlorhydrate du premier est celui d'un alcali dérivé de 1 équivalent d'alcool diatomique, de 3 équivalents d'alcool monoatomique et de 1 équivalent d'hydracide, unis simultanément à un seul équivalent d'ammoniaque :

$$C^{10}H^{12}BrAz, HCl = \left\{ \begin{array}{l} \underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3C^2H^4O^2} \\ + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} + AzH^3 - 5H^2O^2 \end{array} \right\}, HCl.$$

Quant au second alcali, l'anomalie réside surtout dans la proportion d'eau éliminée, laquelle dépasse de deux unités celle qui répondrait à un alcali de la quatrième classe formé de 3 équivalents d'alcool méthylique et de 1 équivalent de glycol (jouant le rôle monoatomique) :

$$\underset{\text{Glycol}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3C^2H^4O^2} + AzH^3, HO - 4H^2O^2 = C^{10}H^{14}AzO^3.$$

On voit par là que la formule de la base devrait être.............................. $C^{10}H^{14}AzO^3$

et celle de son chlorure.................... $C^{10}H^{13}AzO^2Cl$

Mais toutes ces exceptions apparentes s'expliquent aisément, pourvu que l'on regarde les éthers primaires du glycol comme jouant le rôle d'alcools monoatomiques.

En effet, ce point de vue étant admis, la première base devient un alcali normal de la quatrième classe, dérivé de 3 équivalents d'alcool méthylique et de 1 équivalent de glycol monobromhydrique :

$$\underset{\text{Glycol monobromhydrique.}}{C^4H^5BrO^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3C^2H^4O^2} + AzH^3, HO - 4H^2O^2$$

$$= C^{10}H^{13}AzBrO.$$

La formule de cette base étant........... $C^{10}H^{13}AzBrO$
celle de son chlorure sera nécessairement... $C^{10}H^{13}AzBrCl$

Quant à la deuxième base, c'est aussi un alcali normal de la quatrième classe, dérivé de 3 équivalents d'alcool méthylique et de 1 équivalent d'éther glycolique (jouant le rôle monoatomique) (1) :

$$\underset{\text{Éther glycolique.}}{C^4H^4O^2} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3C^2H^4O^2} + AzH^3, HO - 4H^2O^2 = C^{10}H^{12}AzO.$$

La formule de cette base étant............. $C^{10}H^{12}AzO$
son chlorure est nécessairement.............. $C^{10}H^{12}AzCl$

4. La formation des bases précédentes est prévue par la théorie des alcalis éthyliques; cependant il est bon de remarquer que les alcalis dérivés des glycols s'écartent sur quelques points des règles ordinaires. Déjà l'on a signalé ci-dessus certaines anomalies dans les proportions d'eau. Plusieurs autres alcalis, formés en vertu d'équations tout aussi régulières, viennent dérouter les prévisions et montrer quelles réserves il faut observer en généralisant les théories déduites de l'étude d'un ensemble de phénomènes connus pour les appliquer à un ensemble de phénomènes nouveaux.

Ainsi, par exemple, la diammine $C^{32}H^{18}Az^2$, base biacide, agissant sur un éther iodhydrique, au lieu de s'unir à 2 équi-

(1) Cet éther se forme ici aux dépens du glycol monobromhydrique combiné dans la première base, conformément à la réaction qui le produit aux dépens du glycol monochlorhydrique libre.

valents de cet éther pour former l'iodure d'une base quaternaire conformément à la théorie générale, ne s'unit qu'à un seul équivalent :

$$C^{32}H^{18}Az^2 + C^2H^3I = C^{34}H^{21}Az^2I.$$

Elle se comporte à la fois comme une diammine, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dont il faut employer 2 équivalents pour le saturer, et comme une monammine, vis-à-vis des éthers iodhydriques.

5. Il serait fort important de savoir dans quelles conditions les alcalis précédents peuvent reproduire les alcools générateurs, mais c'est là un problème qui n'est point résolu.

§ 6.

Carbures et dérivés par réduction.

Les carbures correspondants aux alcools diatomiques ne sont pas distincts de ceux qui répondent aux alcools monoatomiques :

Ainsi au glycol..................	$C^4H^6O^4$	$(C^{2n}H^{2p+2}O^4)$
répondent l'acétène................	C^4H^6	$(C^{2n}H^{2p+2})$
l'éthyle...........................	C^4H^5	$(C^{2n}H^{2p+1})$
l'éthylène.........................	C^4H^4	$(C^{2n}H^{2p})$
et les carbures moins hydrogénés, encore inconnus, tels que l'acétyle....	C^4H^3	$(C^{2n}H^{2p-1})$
homologue de l'allyle, C^6H^5;		
et l'acétylène.....................	C^4H^2	$(C^{2n}H^{2p-2})$
analogue au camphène, $C^{20}H^{16}$.		

L'acétène, C^4H^6, s'obtient par une série de réactions très-simples et déjà signalées. On élimine l'oxygène du glycol en remplaçant les éléments de l'eau par ceux de l'acide bromhydrique, et on forme le bromure d'éthylène ou glycol dibromhydrique :

$$C^4H^4Br^2 = C^4H^6O^4 + 2\,HBr - 2\,H^2O^2.$$

Puis on substitue l'hydrogène au brome :

$$C^4H^4Br^2 - Br^2 + H^2 = C^4H^6.$$

L'éthylène, C^4H^4, se forme en même temps.

Quant à l'éthyle, C^4H^5, on l'obtiendra en revenant d'abord du glycol à l'éthylène et de l'éthylène à l'alcool ordinaire.

Au lieu de désoxyder complétement un alcool diatomique, on peut préparer des composés oxygénés par une réduction incomplète. C'est ainsi qu'en passant par l'éthylène, on change le glycol, $C^4H^6O^4$, en alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$.

Les dérivés des glycols analogues aux radicaux métalliques composés sont encore inconnus. Mais on a préparé entre le glycol et les bases quelques combinaisons semblables à celles des alcools monoatomiques.

SECTION III.

ALDÉHYDES DIATOMIQUES.

§ 1.

A un alcool diatomique doivent répondre deux aldéhydes formés par soustraction de 2 et de 4 équivalents d'hydrogène. Ces aldéhydes sont diatomiques.

Un grand nombre d'aldéhydes naturels et artificiels qui contiennent 4 équivalents d'oxygène paraissent se ranger dans cette catégorie.

En voici la liste :

$C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

Aldéhyde glycolique ou glyoxal (1)... $C^4H^2O^4$

$C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

Aldéhyde furfurique ou furfural (2)... $C^{10}H^4O^4$

(1) Debus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CII, p. 20; 1857.
(2) Synonyme : furfurol.

$C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Aldéhyde inconnu (1) .... $C^{12}H^4O^4$
Aldéhyde salicylique ou salicylal.... $C^{14}H^6O^4$
Aldéhyde anisique ou anisal........ $C^{16}H^8O^4$
Aldéhyde eugénique ou eugénal (2).. $C^{20}H^{12}O^4$

$C^{2n}H^{2n-12}O^4$.

Aldéhyde coumarique ou coumarine. $C^{18}H^6O^4$

§ 2.

Le glyoxal se forme avec l'alcool ordinaire, mais il n'a pas été produit jusqu'ici avec le glycol.

Les aldéhydes salicylique et anisique s'obtiennent avec la saligénine et l'alcool anisique, par simple oxydation. Le premier se prépare encore avec l'acide salicylique. Le furfural se forme avec le son et la farine, en vertu de réactions mal connues.

Réciproquement, de l'aldéhyde anisique on revient à l'alcool anisique sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse; du glyoxal on passe par hydratation à l'acide glycollique, $C^4H^4O^6$, et de ce dernier on remonte, à l'aide de méthodes déjà signalées, jusqu'à l'éthylène, C^4H^4, et par conséquent jusqu'à l'alcool et jusqu'au glycol.

Les aldéhydes salicylique, eugénique et coumarique existent dans la nature. Le premier est le seul aldéhyde naturel de cette catégorie qui ait été reproduit artificiellement (3).

Les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène offrent les mêmes réactions essentielles que les aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène; seulement ils manifestent des propriétés analogues à celles des acides d'une façon plus caractérisée. Ils peuvent

(1) Le quinon présente cette composition, mais ses propriétés n'ont pas été étudiées dans cette direction.

(2) C'est le composé désigné sous le nom d'acide eugénique. Ses propriétés connues sont entièrement semblables à celles de l'aldéhyde salicylique.

(3) Piria, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 285; 1838. — Dumas, même Recueil, p. 326.

fonctionner tantôt comme un seul équivalent d'aldéhyde monoatomique, tantôt comme 2 équivalents, lesquels entrent en réaction à la fois ou séparément. De là une grande variété de dérivés faciles à prévoir, mais dont un petit nombre seulement ont été réalisés. A proprement parler, le glyoxal est jusqu'ici le seul aldéhyde dont le caractère diatomique soit complétement établi.

§ 3.

1. *Combinaisons avec les bases.* — Les aldéhydes salicylique et eugénique en particulier forment des sels analogues à ceux des acides monobasiques :

Salicylite de potasse...... $C^{14}H^5KO^4$

Ces sels présentent vis-à-vis de ceux des acides à 6 équivalents d'oxygène les mêmes relations que les nitrites vis-à-vis des nitrates :

AzO^5, KO. Nitrate.	$C^{14}H^5O^5, KO$. Salicylate.
AzO^3, KO. Nitrite.	$C^{14}H^5O^3, KO$. Salicylite.

2. *Combinaisons avec les acides.* — Les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène s'unissent aux acides à équivalents égaux, avec élimination des éléments de l'eau :

$$C^{18}H^8O^6 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

Salicylal acétique. Aldéhyde salicylique. Acide acétique.

Ces combinaisons se forment en faisant agir sur l'aldéhyde non l'acide lui-même, mais le chlorure acide qui lui est équivalent (1) :

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^3ClO^2 = C^{18}H^8O^6 + HCl.$$

Aldéhyde salicylique. Chlorure acétique.

Ces composés sont neutres et doués d'une extrême stabilité.

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 192; 1858

Jusqu'ici l'on n'a point réussi à manifester de nouveau leurs générateurs.

On a également formé des combinaisons sulfhydriques :

$$\underset{\text{Salicylal sulfhydrique}}{C^{14}H^6S^2O^2} = \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^6O^4} + H^2S^2 - H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Furfural sulfhydrique}}{C^{10}H^4S^2O^2} = \underset{\text{Aldéhyde furfurique.}}{C^{10}H^4O^4} + H^2S^2 - H^2O^2.$$

On ne sait pas si ces combinaisons peuvent reproduire leurs générateurs.

Parmi les composés de cet ordre dont on peut concevoir l'existence, il en est deux qui méritent une attention toute particulière, ce sont le salicylal cyanhydrique et le glyoxal dicyanhydrique. En effet, l'indigo bleu présente la composition du salicylal cyanhydrique :

$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{C^{16}H^5AzO^2} = \underset{\text{Salicylal.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Acide cyanhydrique}}{C^2AzH} - H^2O^2 ?$$

Ce rapprochement n'est pas sans quelque vraisemblance, si l'on observe que l'indigo, traité par l'acide nitrique, fournit de l'acide salicylique nitré, $C^{14}H^5(AzO^4)O^6$, et que la potasse l'oxyde et le transforme en salicylammine (1), $C^{14}H^7AzO^4$.

Quant au glyoxal dicyanhydrique, il suffira peut-être de le soumettre à la réaction qui transforme l'aldéhyde cyanhydrique en acide lactique (2), pour le changer en acide tartrique :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + C^2AzH + 2H^2O^2 - AzH^3 = \underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6},$$

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + 2C^2AzH + 4H^2O^2 - 2AzH^3 = \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8H^6O^{12}}.$$

3. *Combinaisons avec l'ammoniaque.* — Ces combinaisons se forment :

1°. Par l'union de 3 équivalents d'aldéhyde et de 2 équivalents d'ammoniaque avec élimination de 6 équivalents d'eau.

---

(1) Synonyme : acide anthranilique. *Voir* p. 388.

(2) *Voir*, p. 275.

c'est-à-dire suivant la même équation que les aldéhydes monoatomiques :

$$\underset{\text{Furforamide.}}{C^{30}H^{12}Az^2O^6} = 3\underset{\text{Furfurol.}}{C^{10}H^4O^4} + 2\,AzH^3 - 3H^2O^2.$$

Sous l'influence de l'eau ou des acides, ces amides reproduisent leurs générateurs.

Sous l'influence des alcalis minéraux, plusieurs de ces amides se changent en alcalis isomères.

2°. Le glyoxal s'unit à une proportion d'ammoniaque double de la précédente, conformément à son caractère diatomique : d'où résulte un alcali, la glyoxaline :

$$\underset{\text{Glyoxaline.}}{C^{12}H^6Az^4} = 3\underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + 4\,AzH^3 - 6\,H^2O^2.$$

3°. La cystine, principe naturel de l'urine, pourrait dériver du glyoxal par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique :

$$\underset{\text{Cystine.}}{C^{12}H^{12}Az^2S^4O^8} = 3\underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + 2\,AzH^3 + 2\,H^2S^2 - 2H^2O^2.$$

Cette conjecture s'accorde avec les réactions analytiques de la cystine et mérite d'être vérifiée par des essais synthétiques.

4. *Dérivés par hydratation.* — Plusieurs de ces aldéhydes, soumis à l'influence des alcalis, fixent les éléments de l'eau et se changent en acides à 6 équivalents d'oxygène :

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{C^4H^2O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide glycollique.}}{C^4H^4O^6},$$

$$\underset{\text{Coumarine.}}{C^{18}H^6O^4} + H^2O^2 = \underset{\text{Acide coumarique.}}{C^{18}H^8O^6}.$$

De ces acides on ne sait pas revenir aux aldéhydes générateurs.

5. *Dérivés carburés, nitrés, etc.* — Les aldéhydes salicylique, anisique, etc., peuvent former des dérivés chlorés, nitrés, suivant les lois ordinaires.

Ces mêmes aldéhydes s'unissent aux bisulfites alcalins. Les composés du glyoxal renferment une proportion de bisulfite double de celle qui se combine aux aldéhydes monoatomiques.

6. *Dérivés par oxydation.* — La plupart de ces aldéhydes, sinon tous, en s'oxydant se changent en acides :

$$\underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + O^{2} = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{6}}.$$

On peut transformer l'acide salicylique dans son aldéhyde en le distillant avec un formiate. Mais la généralité de cette méthode par laquelle on revient d'un acide à 6 équivalents d'oxygène à l'aldéhyde correspondant n'a point été vérifiée.

SECTION IV.

ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

A tout alcool diatomique doivent répondre des acides produits par son oxydation. On peut représenter leur formation en généralisant les formules qui rattachent aux alcools monoatomiques les acides dérivés de ces alcools.

A l'acide acétique, par exemple, lequel se déduit de l'alcool ordinaire conformément à la formule

$$\text{Alcool} - H^{2} + O^{2},$$

doivent répondre les acides suivants, dérivés d'un alcool diatomique B :

$$B - H^{2} + O^{2},$$
$$B - 2H^{2} + O^{2},$$
$$B - H^{2} + 2O^{2},$$
$$B - 2H^{2} + 2O^{2}.$$

Soit le glycol............................	$B = C^{4}H^{6}O^{4}$
on peut y rattacher l'acide glycollique.........	$C^{4}H^{4}O^{6}$
l'acide oxyglycollique.......................	$C^{4}H^{4}O^{8}$
un acide inconnu	$C^{4}H^{2}O^{6}$
enfin l'acide oxalique..........................	$C^{4}H^{2}O^{8}$

De même le propylglycol...................... $C^6H^8O^4$
fournit l'acide lactique............... $C^6H^6O^6$
la saligénine.................................. $C^{14}H^8O^4$
fournit l'acide salicylique............. $C^{14}H^6O^6$
Etc.

Mais tous ces acides se forment aussi bien et aussi régulièrement par l'oxydation des alcools monoatomiques; c'est pourquoi aucun d'eux ne présente vis-à-vis des alcools diatomiques un lien nécessaire et caractéristique.

Pour revenir des acides précédents aux alcools diatomiques générateurs, il faut changer d'abord ces acides dans le carbure d'hydrogène qui sert à former l'alcool diatomique lui-même.

SECTION V.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALCOOLS DIATOMIQUES ET CELLES DE LEURS DÉRIVÉS.

Ces relations sont analogues à celles des alcools monoatomiques et de leurs dérivés et se déduisent aisément des mêmes inductions générales; mais leur application, beaucoup moins étudiée jusqu'à présent, souffre déjà de plus fortes exceptions.

§ 1.

Densités de vapeur.

Elles répondent en général à 4 volumes. Cependant l'alcali $C^4H^{10}Az^2O^2$ représente 8 volumes sous forme gazeuse.

§ 2.

Densités à l'état liquide.

Le volume spécifique d'un composé est à peu près égal à la

somme des volumes des corps combinés, diminuée du volume des corps éliminés :

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha.$$

Le volume spécifique du propylglycol diacét., $C^6H^8O^4 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2 =$	160,5	160,5
Or le volume spécifique du propylglycol, $C^6H^8O^4 =$	72,3	
Le volume spécifique de l'acide acétique, $2C^4H^4O^4 =$	119,3	
	191,6	
Le volume spécifique de l'eau, $2H^2O^2 =$	36,0	
	155,6	155,6

On peut encore déduire ce volume des différences semblables qui doivent exister entre les corps analogues formés en vertu des mêmes équations :

		Différences.
Le volume spécifique de l'éther bromhydrique, $C^4H^6O^4 + HBr - H^2O^2 =$......	74,0	27,5
Le volume spécifique de l'éther, $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 =$.................	101,5	
Le volume spécifique du glycol dibromhydrique, $C^4H^6O^4 + 2HBr - 2H^2O^2 =$ ...	85,2	62,5:2 =31,2
Le volume spécifique du glycol diéthylique, $C^4H^6O^4 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2 =$	147,7	

Dans ces calculs il faut comparer un composé à ses générateurs, mais non à ses homologues. Autrement l'écart serait bien plus considérable, car la différence des volumes spécifiques entre de tels composés, entre le propylglycol et le butylglycol, par exemple, est à peine supérieure à la moitié de la différence ordinaire entre les volumes spécifiques de deux composés homologues.

Les chaleurs spécifiques, les chaleurs de combustion, les puissances réfractives ne sauraient être comparées, faute de données expérimentales.

§ 3.

Points d'ébullition.

Le glycol, $C^4H^6O^4$, bout à................	197°	65:2
Le bromure d'éthylène ou glycol dibromhydrique, $C^4H^6O^4 + 2HBr - 2H^2O^2$, bout à	132°	=32,5
Or l'alcool, $C^4H^6O^2$, bout à..............	78°	37°
Son éther bromhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr - H^2O^2$, bout à......................	41°	

Le glycol bout à.......................	197°	10°:2
Le glycol diacétique à..................	187°	= 5°
Or l'alcool bout à......................	78°	4°
Son éther acétique à....................	74°	

Les points d'ébullition des divers glycols comparés les uns aux autres présentent une anomalie singulière et jusqu'à présent inexplicable. En général, dans une série de composés homologues, le point d'ébullition s'élève avec l'équivalent et proportionnellement à cet équivalent. Or cette relation ne s'observe point dans la série des glycols; au contraire, le glycol, $C^4H^6O^4$, bout vers 197 degrés, tandis que le propylglycol, $C^6H^8O^4$, dont l'équivalent est plus élevé, bout cependant plus bas, vers 188 degrés; l'amylglycol, $C^{10}H^{12}O^4$, bout plus bas encore, à 177 degrés.

CHAPITRE IV.

DES PHÉNOLS.

SECTION PREMIÈRE.

DES PHÉNOLS EN GÉNÉRAL.

---

§ 1.

1. Dans l'huile de goudron de houille se rencontre un composé singulier dont la nature véritable tient en suspens les opinions des chimistes. Les uns le regardent comme un acide et le nomment acide phénique; d'autres l'assimilent à un alcool et l'appellent alcool phénique. On le désignera ici sous le nom de *phénol*.

Si la fonction véritable de ce principe est encore incertaine, c'est parce que quelques-uns de ses caractères sont analogues à ceux des acides et divers autres à ceux des alcools, tandis que la plupart des propriétés distinctives des acides et des alcools ne se retrouvent point dans l'étude du phénol. Ces analogies et ces différences ressortent de l'examen des composés que le phénol forme avec les bases, avec les acides, avec les alcools, avec le chlore, avec l'oxygène, avec l'acide nitrique, etc.

2. Comparons d'abord le phénol aux acides.

1°. Le phénol se combine avec les bases et produit des sels définis, tout comme les acides. Mais les sels ainsi obtenus possèdent fort peu de stabilité; car il suffit de les distiller en présence de l'eau, pour séparer complétement le phénol de la base à laquelle il était combiné.

2°. Au phénol ammoniacal répond un amide phénique; mais cet amide est l'un des alcalis organiques les plus puissants, et les plus éloignés par leurs propriétés des amides dé-

rivés des acides véritables. En effet, on a vu que ces derniers amides sont tantôt neutres, tantôt propres à jouer tour à tour le rôle d'acides faibles ou d'alcalis mal caractérisés.

3°. Les combinaisons du phénol avec les alcools, c'est-à-dire les éthers phéniques, s'écartent également des éthers formés par les acides véritables. Ils sont à la vérité, comme tous les éthers, formés dans les mêmes proportions équivalentes que les composés salins; mais les autres éthers se produisent par l'union directe des alcools avec les acides, tandis que les éthers phéniques n'ont point encore été obtenus par la réaction directe du phénol sur les alcools. Les autres éthers, traités par l'acide nitrique ou par l'acide sulfurique, se scindent, et fournissent à la fois les dérivés correspondants à leurs deux générateurs, tandis que les éthers phéniques se comportent autrement; car ils peuvent réagir intégralement sur l'acide nitrique et sur l'acide sulfurique, en donnant naissance à des dérivés uniques, analogues à ceux que fournit le phénol lui-même.

4°. Les combinaisons du phénol avec les acides sont très-différentes des acides doubles; le phénol chlorhydrique, notamment, est un composé éthéré fort stable, presque indécomposable par l'eau et par les alcalis, et dès lors extrêmement éloigné du chlorure acétique, auquel on pourrait être tenté de comparer sa formule.

5°. Enfin le phénol ne renferme que 2 équivalents d'oxygène, tandis que tous les acides organiques connus en contiennent au moins 4 équivalents.

Si donc le phénol offre quelques propriétés semblables à celles des acides, il s'en écarte par la plupart de ses autres caractères.

3. Doit-on dès lors l'assimiler à un alcool?

1°. Les alcools s'unissent à certains alcalis en formant des composés qui rappellent les phénates; mais les composés alcooliques de cette espèce sont généralement moins bien définis que ceux du phénol. D'ailleurs ils ne se produisent qu'avec les bases puissantes, telles que la potasse, la soude, la baryte, tandis que le phénol s'unit avec un oxyde alcalin, terreux ou métallique quelconque. Le phénol manifeste donc vis-à-vis des bases une affinité plus caractérisée que celle des alcools.

2°. Au contraire, l'amide phénique peut être complétement assimilé aux alcalis éthyliques.

3°. Mais les éthers formés par l'union du phénol avec les alcools se distinguent tout à fait des éthers mixtes obtenus par l'union de deux alcools, car les premiers possèdent un caractère qui n'appartient point aux autres, celui de pouvoir entrer en réaction intégralement et sans se scinder, vis-à-vis des acides sulfurique et nitrique.

4°. Le phénol se combine aux acides en général, comme peut le faire un alcool; mais les composés ainsi produits ne jouissent point de toutes les propriétés des éthers véritables.

L'acide phénolsulfurique, par exemple, n'est point analogue à l'acide éthylsulfurique, car les bases hydratées ne le résolvent point dans ses générateurs. Il en est de même du phénol nitrique.

Les autres combinaisons, et surtout celles qui dérivent des acides organiques, ne s'obtiennent point par l'union directe du phénol et des acides, c'est-à-dire selon le mode le plus régulier de formation des éthers composés. Plusieurs dérivés phéniques, notamment le phénol phosphorique, réagissent intégralement sur l'acide nitrique, sans se scinder, comme le ferait en général un éther composé.

Enfin, quelques faits semblent indiquer que diverses combinaisons phéniques analogues aux éthers, au lieu d'être neutres conformément à leur formule, peuvent s'unir avec les bases puissantes, à la façon du phénol lui-même.

5°. Les analogies entre le phénol et les alcools ne s'observent pas davantage dans la formation des dérivés oxydés, chlorurés, nitrés, etc.

En effet, les alcools véritables, traités par les agents d'oxydation, perdent d'abord 2 équivalents d'hydrogène et forment des aldéhydes; puis ils fixent de l'oxygène et se changent en des acides nettement caractérisés.

Rien de semblable ne s'observe avec le phénol; son oxydation est difficile, elle s'opère sans perte d'hydrogène et donne naissance à un dérivé analogue au phénol lui-même, mais qui n'est ni un aldéhyde ni un acide véritable.

6°. Des différences plus nettes encore existent dans l'action du chlore

Les alcools, traités par le chlore, ne fournissent, dans aucun cas connu, de dérivés par substitution équivalente; le nombre d'équivalents de chlore qui entrent en combinaison est toujours inférieur au nombre d'équivalents de l'hydrogène déplacé. Ainsi, par exemple, l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, traité par le chlore, produit du chloral, $C^4HCl^3O^2$. Dans aucun cas la fonction de ces dérivés chlorés n'est la même que celle des alcools générateurs.

Le phénol se comporte tout autrement. Ses dérivés chlorés sont formés par substitution directe et équivalente du chlore à un même nombre d'équivalents d'hydrogène; de plus, ces dérivés ont des propriétés chimiques fort analogues à celles du phénol. La seule différence réside dans leur caractère acide, lequel est bien plus manifeste.

7°. Mêmes remarques pour les dérivés nitriques et nitrés.

L'alcool, en s'unissant à l'acide nitrique, forme un composé unique, un éther nitrique, corps neutre analogue aux autres éthers et apte à reproduire l'alcool générateur sous l'influence des simples agents d'hydratation.

Le phénol s'unit à l'acide nitrique en vertu de la même équation pondérale que l'alcool, et produit du phénol mononitrique, comparable en apparence à l'éther nitrique. Mais le phénol fournit encore deux autres dérivés, l'un dinitrique, l'autre trinitrique, propriété qui l'écarte tout à fait des alcools.

De plus, les trois composés phéniques sont semblables aux dérivés nitrés des carbures d'hydrogène et non à l'éther nitrique; car ils sont privés comme les premiers de la propriété de reproduire les corps générateurs sous l'influence des agents d'hydratation. Enfin les dérivés nitrés du phénol ne sont point neutres à la façon de l'éther nitrique, mais ils représentent une fonction chimique analogue à celle du phénol, à cela près que leur caractère acide est bien mieux accusé.

4. En résumé, le phénol représente une fonction chimique spéciale et distincte des acides, des aldéhydes et des alcools. Les développements qui précèdent caractérisent suffisamment cette fonction nouvelle, d'autant plus remarquable qu'elle se conserve dans la plupart des dérivés, échappant ainsi aux relations ordinaires qui concernent la basicité des corps complexes comparée à celle de leurs générateurs.

Le phénol ordinaire n'est point le seul principe organique qui réponde aux caractères précédents, car on connaît déjà un homologue incontestable, le phénol crésylique, qui se trouve dans la créosote, et un homologue très-vraisemblable, le phénol thymolique ou thymol, qui fait partie de l'essence de thym.

Divers autres corps pyrogénés et principes naturels oxygénés, qui vont être énumérés, semblent rentrer dans la même fonction, bien que leur étude n'ait point été étendue dans cette direction avec une suite suffisante pour établir leurs caractères avec une entière certitude. La plupart d'entre eux s'y rattachent avec beaucoup de vraisemblance; quelques-uns par des analogies plus lointaines et que l'on signale ici sous toutes réserves. Peut-être une étude ultérieure conduira-t-elle à en faire les types de catégories nouvelles et non déterminées jusqu'à présent.

Parmi les principes comparables au phénol se rangent en particulier divers corps aptes à jouer le rôle de matières colorantes ou à fournir des dérivés jouissant de cette propriété. Cette dernière relation, si elle vient à être démontrée d'une manière incontestable, jettera une grande lumière sur l'étude et sur la synthèse des matières colorantes.

§ 2.

Voici la liste des corps qui peuvent être rangés dans la catégorie des phénols.

I. *Phénols à 2 équivalents d'oxygène.*

$C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Phénol ordinaire..................	$C^{12}H^6O^2$
Phénol crésylique (1) ou crésylol....	$C^{14}H^8O^2$
Phénol thymolique ou thymol (2)...	$C^{20}H^{14}O^2$

(1) Synonyme : alcool crésylique; contenu dans l'urine, dans la créosote et dans l'huile de houille. — FAIRLIE, *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. VII, p. 232; 1854. — STÄDELER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 24; 1851, le désigne sous le nom d'*acide taurylique*.

(2) Principe oxygéné de l'essence de thym.

II. *Phénols à 4 équivalents d'oxygène* (1).

$C^{2n} H^{2n-6} O^4$.

Phénol pyrocatéchique (2) ou pyrocatéchol	$C^{12} H^6 O^4$
Phénol gaïacique ou gaïacol (3), orcine? (4)......	$C^{14} H^8 O^4$
Phénol créosotique (5), vératrol? (6)............	$C^{16} H^{10} O^4$

III. *Phénols à 6 équivalents d'oxygène* (7).

Phénol pyrogallique ou pyrogallol (8), franguline? (9) phloroglucine? (10)..................	$C^{12} H^6 O^6$
Phénol alizarique ou alizarine, euxanthol (11)?...	$C^{20} H^6 O^6$
Etc.	

Peut-être faut-il ranger ici l'œnoline, principe colorant du vin .... $C^{20} H^{10} O^{10}$
et l'hématine, principe colorant du bois de campêche.. $C^{32} H^{14} O^{12}$

On trouve dans la nature le phénol ordinaire, car ce principe est contenu dans le castoréum et dans l'urine; on rencontre également dans les végétaux le thymol, la franguline, l'œnoline

(1) Diatomiques? Les trois principes cités fournissent des dérivés bibasiques.

(2) Synonymes : pyrocatéchine, acide oxyphénique, acide pyromorintanique. Ce corps est isomère ou identique avec l'oxyphénol, composé dont l'existence est très-probable.

(3) Synonyme : hydrure de gaiacyle.

(4) Ce corps peut être aussi rapproché des alcools diatomiques. Une étude nouvelle est nécessaire pour définir exactement la fonction de ce composé.

(5) Principe contenu dans certaines créosotes, d'après HLASIWETZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 339; 1858.

(6) Principe formé par la distillation de l'acide vératrique.

(7) Triatomiques?

(8) Synonyme : acide pyrogallique.

(9) Principe contenu dans le *Rhamnus frangula*. — *Voir* CASSELMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 77; 1857.

(10) Ce corps peut être aussi rapproché des alcools triatomiques. Il exige une étude plus approfondie.

(11) Synonyme : euxanthone. Corps formé aux dépens de l'acide euxanthique, l'un des principes immédiats du jaune indien.

et l'hématine, principes dont on vient de signaler la provenance. Les autres sont des substances artificielles.

§ 3.

Formation des phénols.

1. L'étude de la formation des phénols est peu avancée. Un seul, le plus simple de tous, le phénol ordinaire, a été obtenu par synthèse totale. Plusieurs autres sont des produits pyrogénés dérivés d'autres composés organiques, suivant une loi plus ou moins régulière; d'autres enfin résultent du dédoublement de principes naturels.

On va résumer ici ce que l'on peut dire de plus général au point de vue de la génération des phénols et des liens qu'ils présentent vis-à-vis des carbures d'hydrogène.

2. La formation directe du phénol ordinaire se trouve accomplie dans la décomposition au rouge de l'alcool et de l'acide acétique; elle a été signalée dans le Livre Ier (p. 69 et 71). On réalise ainsi la synthèse du phénol avec les éléments.

3. On réussit également à le former au moyen d'un carbure d'hydrogène, la benzine, $C^{12}H^6$.

Il suffit de fixer sur ce carbure 2 équivalents d'oxygène :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6} + O^2 = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2}.$$

On peut tenter l'oxydation de la benzine par deux voies différentes, soit par l'intermédiaire d'un dérivé bromé ou chloré de la benzine, $C^{12}H^5Br$, ce qui n'a point encore été réalisé, soit l'intermédiaire d'un dérivé nitré de cette même benzine.

On va rappeler ce dernier mécanisme :

La benzine, $C^{12}H^6$, traitée par l'acide nitrique, se change en benzine nitrée, $C^{12}H^5AzO^4$,

$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = C^{12}H^5AzO^4 + H^2O^2.$$

Puis la benzine nitrée, sous l'influence de l'hydrogène naissant, devient de la phénolammine, $C^{12}H^7Az$:

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6H = C^{12}H^7Az + 2H^2O^2.$$

Enfin, la phénolammine, sous l'influence ménagée de l'acide nitreux, échange les éléments de l'ammoniaque contre les éléments de l'eau et forme du phénol, $C^{12}H^6O^2$ (1) :

$$C^{12}H^7Az + AzO^3 = C^{12}H^6O^2 + HO + Az^2,$$

c'est-à-dire :

$$C^{12}H^7Az + H^2O^2 - AzH^3 = C^{12}H^6O^2.$$

Si l'on remarque que la benzine a été formée dans le Livre Ier avec les éléments, on trouvera ici une nouvelle méthode pour réaliser la synthèse totale du phénol ordinaire.

Celle des autres phénols est moins avancée; aucun d'eux n'a été obtenu jusqu'ici, ni avec les éléments, ni avec les carbures d'hydrogène.

Cependant on indiquera plus loin une relation remarquable entre l'alizarine, $C^{20}H^6O^6$, et la naphtaline, $C^{20}H^8$, relation qui permet d'espérer la synthèse de l'alizarine.

4. La synthèse du phénol ordinaire établit entre les autres phénols et les carbures d'hydrogène des liens fort probables et analogues à ceux qui rattachent ces carbures aux alcools eux-mêmes.

Mais pour donner à ces relations leur véritable caractère il est bon de remarquer qu'à un même carbure répondent les formules de deux corps dérivés suivant la même loi, à savoir celle d'un alcool et celle d'un phénol isomères. Ainsi au benzoène............................ $C^{14}H^8$
répondent l'alcool benzylique et le phénol crésylique, tous deux représentés par la formule........ $C^{14}H^8O^2$
au cymène.......... .... $C^{20}H^{14}$
répondent l'alcool cyménique et le phénol thymolique, tous deux représentés par la formule .... $C^{20}H^{14}O^2$

Or si la benzine fournit le phénol ordinaire, il n'en est pas de même jusqu'ici des autres carbures, car le benzoène engendre l'alcool benzylique, mais non le phénol crésylique isomère. Ceci jette quelque obscurité sur les prévisions qui pré-

---

(1) Hunt, dans *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, p. 391.

cèdent et que l'état actuel de la science ne permet point encore de dépasser.

5. Au lieu de former les phénols synthétiquement, on peut chercher à les préparer par voie analytique, c'est-à-dire en décomposant des principes plus compliqués. C'est en effet par cette méthode que la plupart ont été obtenus : ce sont en général des corps pyrogénés.

Dans un certain nombre de cas les phénols dérivent d'un acide très-oxygéné, par une élimination régulière d'acide carbonique :

$$C^{12}H^6O^2 = C^{14}H^6O^6 - C^2O^4.$$

Phénol ordinaire. Acide salicylique.

$$C^{12}H^6O^4 = C^{14}H^6O^8 - C^2O^4.$$

Phénol pyrocatéchique. Acide moriutannique.

$$C^{12}H^6O^6 = C^{14}H^6O^{10} - C^2O^4.$$

Phénol pyrogallique. Acide gallique.

Dans d'autres circonstances, les phénols résultent du dédoublement de principes analogues aux éthers composés. C'est le cas de l'orcine, de la phloroglucine, de l'alizarine et de l'euxanthol. Mais le plus souvent on ne connaît aucune relation simple entre le corps pyrogéné et ses générateurs.

6. Jusqu'ici on n'a guère cherché à opérer les réactions inverses des précédentes. Cependant on sait revenir du phénol, $C^{12}H^6O^2$, à la benzine, $C^{12}H^6$, en distillant le premier corps avec le protochlorure de phosphore (1). On y réussirait sans doute plus régulièrement en formant d'abord le phénol chlorhydrique, $C^{12}H^5Cl$, puis en y remplaçant le chlore par l'hydrogène.

Quant à remonter d'un phénol formé par élimination régulière d'acide carbonique jusqu'à l'acide générateur, c'est un problème qui n'a point encore été abordé.

---

(1) SCRUGHAM, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 242; 1854.

SECTION II.

DÉRIVÉS DES PHÉNOLS.

---

§ 1.

Combinaisons avec les bases.

1. On a dit plus haut quel était le caractère de ces combinaisons, et jusqu'à quel point elles pouvaient être assimilées aux sels. Elles sont surtout faciles à préparer avec les phénols à 2 équivalents d'oxygène :

Phénate de potasse ...... $C^{12}H^5KO^2$.

2. Quant aux phénols à 4 et à 6 équivalents d'oxygène, ils s'altèrent aisément sous l'influence des alcalis puissants, surtout si l'on opère en présence de l'air. On sait avec quelle avidité l'acide pyrogallique absorbe l'oxygène de l'air en présence d'un alcali. Dans ces conditions se forment des matières brunes et mal définies, peu étudiées jusqu'à présent. Ces circonstances montrent combien il serait difficile d'établir avec certitude la basicité réelle des phénols à 4 et 6 équivalents d'oxygène.

§ 2.

Combinaisons avec les acides.

1. Le phénol ordinaire s'unit aux acides organiques et à l'acide chlorhydrique (1), non par voie de combinaison directe, mais sous l'influence des chlorures acides. D'où résultent des composés formés suivant la même équation que les éthers :

$$\underset{\text{Phénol chlorhydrique.}}{C^{12}H^5Cl} = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + HCl - H^2O^2,$$

$$\underset{\text{Phénol benzoïque.}}{C^{26}H^{10}O^4} = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} - H^2O^2.$$

---

(1) LAURENT et GERHARDT; 1849. Cités dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt, t. III, p. 79 et 226. — SERUGHAM, *loco citato*.

Ces composés, traités par la potasse, reproduisent leurs générateurs.

L'acide phénolsulfurique et le phénol nitrique font exception. Le premier corps paraît être analogue aux acides éthylènosulfurique et benzinosulfurique, mais dissemblable de l'acide éthylsulfurique. Quant au phénol nitrique, il n'est pas comparable à l'éther nitrique, mais à la benzine nitrée. On n'a régénéré le phénol ni avec l'acide phénolsulfurique ni avec le phénol nitrique.

2. Les combinaisons du crésylol et du thymol avec les acides sont inconnues, mais on a préparé celles du pyrocatéchol. Elles sont biacides, conformément au caractère diatomique que l'on peut supposer dans ce principe.

$$\underset{\text{Pyrocatéchol diacétique}}{C^{20}H^{10}O^{8}} = \underset{\text{Pyrocatéchol.}}{C^{12}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^{4}H^{4}O^{4}} - 2H^{2}O^{2}.$$

On ne les a pas obtenues directement, mais à l'aide des chlorures acides (1).

On a également formé quelques dérivés du pyrogallol.

La reproduction des générateurs de ces composés est difficile, en raison de la grande altérabilité des phénols très-oxygénés.

§ 3.

Combinaisons avec les alcools.

1. Jusqu'ici le phénol ordinaire est le seul qui ait été combiné avec les alcools.

Les éthers phéniques méritent une mention toute particulière, en raison de leurs propriétés et de l'un de leurs modes de formation. On peut les obtenir à l'aide du phénate de potasse et des éthers iodhydriques; mais ils ont été formés d'abord dans des conditions différentes, très-curieuses et qui avaient permis dès l'origine d'établir leur constitution (2). Voici comment :

L'acide salicylique jouit de la propriété de se décomposer, sous l'influence de la baryte, en acide carbonique et phénol :

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^{6}O^{6}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Phénol}}{C^{12}H^{6}O^{2}}.$$

---

(1) NACHBAUR, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 246; 1859.

(2) CAHOURS, cité p. 337.

Or la combinaison de l'alcool méthylique avec l'acide salicylique, c'est-à-dire l'acide méthylsalicylique, chauffée avec la baryte, se détruit d'une manière analogue, et forme de l'acide carbonique et de l'éther méthylphénique :

$$\underset{\text{Acide méthylsalicylique.}}{C^{16}H^{8}O^{6}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Éther méthylphénique.}}{C^{14}H^{8}O^{2}}.$$

L'acide anisique, isomère avec l'acide méthylsalicylique, se décompose de la même façon sous l'influence de la baryte, et fournit également l'éther méthylphénique.

Enfin les acides éthylsalicylique et amylsalicylique, dans les mêmes conditions, produisent les éthers éthylphénique et amylphénique.

Ce qui fait l'intérêt de ces expériences, c'est la constatation d'un même mode de décomposition, commun à un acide et à ses éthers, et transformant ces derniers sans dissocier les éléments alcooliques qu'ils renferment en puissance.

2. Cette propriété remarquable se trouve également dans les dérivés de ces éthers. En effet ces éthers fournissent, sans se dédoubler, des dérivés chlorés, nitrés, sulfuriques, tout à fait semblables à ceux du phénol lui-même (1) :

Éther méthylphénique ou phénol méthylique, $C^{14}H^{8}O^{2}$:

$$C^{14}H^{7}BrO^{2} \quad — C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2},$$
$$C^{14}H^{7}(AzO^{4})O^{2} — C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2},$$
$$C^{14}H^{8}O^{2}, S^{2}O^{6} \quad — \text{etc.}$$

Aux dérivés nitrés répondent des alcalis formés par réduction, absolument comme si les éthers précédents étaient des composés simples, et non des substances complexes.

3. D'après ces faits, il est facile de comprendre pourquoi l'on ne connaît point jusqu'ici de méthode propre à reproduire avec ces éthers leurs générateurs.

4. Les combinaisons du phénol avec les aldéhydes sont encore inconnues.

---

(1) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 294 ; 1841 ; et volumes suivants.

§ 4.

Dérivés par déshydratation.

1. Au phénol, $C^{12}H^6O^2$, doivent répondre deux composés, $C^{12}H^5O$, $C^{12}H^4$, lesquels n'ont pas encore été obtenus avec certitude.

2. Le pyrogallol, $C^{12}H^6O^6$, chauffé à 250 degrés, perd 2 équivalents d'eau et forme une matière humique, probablement polymère de la formule $C^{12}H^4O^4$.

§ 5.

Dérivés ammoniacaux.

1. Au phénol ordinaire, et sans doute aux autres phénols à 2 équivalents d'oxygène, répond un alcali comparable aux alcalis éthyliques :

$$\underset{\text{Phénolammine (1).}}{C^{12}H^7Az} = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + AzH^3 - H^2O^2.$$

Cet alcali peut être formé par l'action directe de l'ammoniaque sur le phénol, aidée de l'influence très-longtemps prolongée du temps et de la chaleur; mais on l'obtient généralement avec la benzine nitrée, par voie de réduction.

2. Il est probable qu'il existe une diphénolammine, une triphénolammine, etc., analogues aux corps compris dans la série des alcalis éthyliques. La phénolammine peut d'ailleurs s'unir comme ces derniers alcalis aux éthers bromhydriques, et former des alcalis plus compliqués :

$$\underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + \underset{\text{Ether bromhydrique.}}{C^4H^5Br} = \underset{\text{Ethylphénolammine.}}{C^{16}H^{11}Az} + HBr.$$

On a vu comment la phénolammine, traitée par l'acide nitreux, reproduit le phénol.

3. On a signalé plus haut divers alcalis diazotés, dérivés de la benzine et de la naphtaline, et qui répondent probablement à des phénols diatomiques (2).

---

(1) Synonyme : aniline, phénylammine.

(2) Voir p. 453.

4. Si l'on essaye de faire agir directement l'ammoniaque sur les phénols à plusieurs équivalents d'oxygène, l'ammoniaque s'y combine souvent, mais en déterminant simultanément l'oxydation du principe générateur aux dépens de l'oxygène de l'air et la formation de véritables matières colorantes. La plupart de ces dernières matières se trouvent par là assimilées aux amides.

C'est ainsi que l'orcine, $C^{14}H^8O^4$, se change en orcéine, $C^{14}H^7AzO^6$:

$$\underset{\text{Orcine.}}{C^{14}H^8O^4} + AzH^3 + O^6 = \underset{\text{Orcéine.}}{C^{14}H^7AzO^6} + 2H^2O^2.$$

De même l'hématine, sous l'influence de l'ammoniaque, s'oxyde en devenant de l'hématéine :

$$\underset{\text{Hématine.}}{C^{32}H^{14}O^{12}} + O^2 + 2AzH^3 = \underset{\text{Hématéine ammoniacale.}}{C^{32}H^{12}O^{12}, 2AzH^3} + H^2O^2.$$

Peut-être est-il utile de remarquer ici que l'indigo blanc pourrait être isomère avec un amide de l'hématine :

$$\underset{\text{Indigo blanc.}}{C^{32}H^{12}Az^2O^4} = \underset{\text{Hématine.}}{C^{32}H^{14}O^{12}} + 2AzH^3 - 4H^2O^2 ?$$

et l'indigo bleu avec un amide de l'hématéine :

$$2C^{16}H^5AzO^2 = C^{32}H^{12}O^{12}, 2AzH^3 - 4H^2O^2 ?$$

§ 6.

Dérivés chlorés.

1. Phénol .... $C^{12}H^6O^2$
Phénol chloré .... $C^{12}H^5ClO^2$
Phénol bichloré......... $C^{12}H^4Cl^2O^2$
Phénol trichloré .... $C^{12}H^3Cl^3O^2$
Phénol quintichloré ..... $C^{12}HCl^5O^2$

Les derniers corps sont des acides puissants (monobasiques). A tous ces composés répondent des éthers phéniques chlorurés.

On connaît également divers dérivés bromés de l'orcine et du pyrogallol.

On n'a point cherché à régénérer les phénols avec ces dérivés.

2. Voici une relation très-digne d'intérêt entre l'alizarine et divers composés chlorés analogues aux dérivés du phénol. Ce sont les acides naphtaliques chlorés, $C^{20}H^{5}ClO^{6}$ et $C^{20}HCl^{5}O^{6}$; leur composition conduit à les comparer à l'alizarine, $C^{20}H^{6}O^{6}$. Ce rapprochement se présente d'autant plus naturellement, que ces acides jouent comme elle le rôle de matière colorante, et que leur oxydation, aussi bien que celle de l'alizarine, produit un même corps, l'acide phtalique, $C^{16}H^{6}O^{8}$. Ceci donne quelque espérance de réaliser la synthèse de l'alizarine, en substituant l'hydrogène au chlore dans les acides précédents, lesquels sont formés eux-mêmes avec la naphtaline, c'est-à-dire avec les éléments.

3. On peut chlorurer et oxyder à la fois le phénol sous des influences très-énergiques, d'où résulte un composé $C^{12}Cl^{4}O^{4}$ (1), dérivé commun aux composés phéniques, quinoniques, salicyliques et indigotiques. Ce dérivé peut être regardé comme un bichlorure acide, car la potasse le change en acide chloranilique, $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}$:

$$C^{12}Cl^{4}O^{4} + 4KO = C^{12}K^{2}Cl^{2}O^{8} + 2KCl.$$

En définitive, on obtient donc ainsi avec le

phénol .... $C^{12}H^{6}O^{2}$
les dérivés.................................. $C^{12}Cl^{4}O^{4}$
et.. $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}$

Il suffirait d'y remplacer le chlore par l'hydrogène pour avoir effectué une oxydation régulière. On remonterait ainsi jusqu'au quinon, $C^{12}H^{4}O^{4}$, dérivé pyrogéné de l'acide quinique.

§ 7.

Dérivés nitrés.

1. Phénol................. $C^{12}H^{6}O^{2}$
Phénol mononitré...... $C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$
Phénol dinitré .... $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$
Phénol trinitré (2)...... $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$

---

(1) Quinon perchloré ou chloranil.

(2) Synonyme : acide picrique, acide carbazotique, amer de Welter au maximum, etc.

Les derniers corps sont des acides puissants, tous monobasiques. Ils peuvent jouer le rôle de matières colorantes.

Les éthers phéniques produisent des dérivés nitrés correspondants, lesquels ne sont pas acides.

Tous ces dérivés nitrés peuvent être réduits, au moins partiellement, par l'hydrogène naissant, et changés en composés amidés particuliers :

$$\underset{\text{Phénol trinitré.}}{C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2} + H^6 = \underset{\text{Acide picramique (1).}}{C^{12}H^5(AzO^4)^2AzO^2} + 2\,H^2O^2.$$

Avec les éthers phéniques nitrés, ces dérivés sont des alcalis :

$$\underset{\text{Méthylphénol nitré.}}{C^{14}H^7(AzO^4)O^2} + H^6 = \underset{\text{Anisidine (2).}}{C^{14}H^9AzO^2} + 2\,H^2O^2.$$

2. Il est utile de montrer comment la constitution de ces dérivés amidés rentre dans les théories générales.

On peut la concevoir aisément, si l'on remarque que l'amide oxybenzoïque et plusieurs amides analogues se forment avec l'acide benzoïque nitré et les composés du même ordre en vertu de la même réaction que les corps précédents :

$$\left\{\begin{array}{lll} \underset{\text{Oxybenzammine}}{C^{14}H^7AzO^4} & = \underset{\text{Acide benzoïque nitré.}}{C^{14}H^5(AzO^4)O^4} & + H^2 - O^4. \\ \underset{\text{Anisidine.}}{C^{14}H^9AzO^2} & = \underset{\text{Éther méthylphénique nitré.}}{C^{14}H^7(AzO^4)O^2} & + H^2 - O^4. \\ \underset{\text{Acide picramique.}}{C^{12}H^5(AzO^4)^2AzO^2} & = \underset{\text{Phénol trinitré.}}{C^{12}H^3(AzO^4)^2(AzO^4)O^2} & + H^2 - O^4. \end{array}\right.$$

Comme l'oxybenzammine est un amide de l'acide oxybenzoïque, $C^{14}H^6O^6$, on est conduit, par analogie, à regarder l'anisidine comme un amide de l'éther méthylique, $C^{14}H^8O^4$, qui correspondrait à un oxyphénol, $C^{12}H^6O^4$, isomère ou identique avec le pyrocatéchol :

$$\underset{\text{Oxyphénol méthylique.}}{C^{14}H^8O^4} = \underset{\text{Oxyphénol.}}{C^{12}H^6O^4} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{C^2H^4O^2} - H^2O^2,$$

---

(1) GIRARD, *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 421 ; 1853.

(2) CAHOURS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 443 ; 1849.

L'acide picramique devient aussi l'amide du dérivé dinitré, $C^{12}H^4(AzO^4)^2O^4$, du même oxyphénol.

En effet, les relations entre tous ces corps sont exactement les mêmes que celles qui existent entre l'oxybenzammine et l'acide oxybenzoïque :

$$\underset{\text{Oxybenzammine.}}{C^{14}H^7AzO^4} = \underset{\text{Acide oxybenzoïque.}}{C^{14}H^6O^6} + AzH^3 - H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Oxyphénamide méthylique.}}{C^{14}H^9AzO^2} = \underset{\text{Oxyphénol méthylique.}}{C^{14}H^8O^4} + AzH^3 - H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Oxyphénamide dinitré.}}{C^{12}H^5(AzO^4)^2AzO^2} = \underset{\text{Oxyphénol dinitré.}}{C^{12}H^4(AzO^4)^2O^4} + AzH^3 - H^2O^2.$$

3. C'est ici que semblent devoir se ranger divers produits moins hydrogénés que la phénolammine et obtenus par la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur la nitrobenzine, tels que l'azoxybenzide, $C^{12}H^5AzO$, l'azobenzide, $C^{12}H^5Az$, et la benzidine $C^{12}H^6Az$. Ce sont les produits d'une réduction incomplète. Leur constitution peut s'expliquer de la même manière que celle de l'anisidine et de l'acide picramique; il suffit de la ramener à celle des amides du phénol et de l'oxyphénol.

1°. En effet, l'azobenzide peut être regardé comme un nitrile oxyphénique :

$$\underset{\text{Nitrile oxyphénique}}{C^{12}H^5Az} = \underset{\text{Oxyphénol.}}{C^{12}H^6O^4} + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

2°. La benzidine, $C^{12}H^6Az$ ou $C^{24}H^{12}Az^2$, sera une combinaison du nitrile précédent avec la phénolammine, analogue à l'acétonitrile ammoniacal :

$$\underset{\text{Nitrile oxyphénique.}}{C^{12}H^5Az} + \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} = C^{24}H^{12}Az^2.$$

C'est un amide biammoniacal secondaire du troisième ordre, dérivé de l'oxyphénol et du phénol, $A + B + 2N - 3H$:

$$C^{24}H^{12}Az^2 = \underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + \underset{\text{Oxyphénol.}}{C^{12}H^6O^4} + 2AzH^3 - 3H^2O^2$$

3°. L'azoxybenzide, $C^{12}H^5AzO$ ou $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, peut être

assimilé à une combinaison de phénolammine et de phénol nitrosé :

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 = \underset{\text{Phénolammine.}}{C^{12}H^7Az} + \underset{\text{Phénol nitrosé.}}{C^{12}H^5(AzO^2)O^2} - H^2O^2.$$

ou, ce qui est peut-être préférable, à un amide monoammoniacal tertiaire du troisième ordre, dérivé du phénol et de l'acide nitreux, $2A + A' + N - 3H$:

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 = 2C^{12}H^6O^2 + AzO^3, HO + AzH^3 - 3H^2O^2.$$

4. On peut rapprocher de l'azoxybenzide plusieurs composés obtenus récemment dans la réaction de l'acide nitreux sur les amides dissous dans l'alcool (1).

1°. Un premier composé, dérivé de la phénolammine,

$$C^{24}H^{11}Az^3 = 2C^{12}H^7Az + AzO^3, HO - 2H^2O^2,$$

est un amide biammoniacal tertiaire du quatrième ordre, dérivé du phénol et de l'acide nitreux, $2A + A' + 2N - 4H$:

$$2C^{12}H^6O^2 + AzO^3, HO + 2AzH^3 - 4H^2O^2.$$

On peut le représenter par l'union de l'azoxybenzide et de l'ammoniaque :

$$C^{24}H^{11}Az^3 = C^{24}H^{10}Az^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

2°. Un second composé, dérivé de l'acide picramique (oxyphénamide dinitré),

$$C^{12}H^4Az^4O^{12} = \underset{\text{Acide picramique.}}{C^{12}H^5(AzO^4)^2AzO^2} + AzO^3, HO - H^2O^2,$$

est un amide monoammoniacal secondaire du deuxième ordre, dérivé de l'oxyphénol dinitré et de l'acide nitreux, $B + A + N - 2H$:

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^4 + AzO^3, HO + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Et ainsi des autres combinaisons analogues.

---

(1) GRIESS, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 77; 1859.

5. Enfin aux dérivés nitrés du phénol se rattache l'acide isopurpurique, composé analogue aux matières colorantes et obtenu dans la réaction du cyanure de potassium sur le phénol trinitré (1) :

$$\left.\begin{array}{c} C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 \\ \text{Phénol trinitré} \\ +3C^2AzK+2H^2O^2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c} C^{16}H^4(AzO^4)^2(AzO^2)Az^2KO^2 \\ \text{Isopurpurate de potasse.} \\ +AzH^3+C^2O^4,\ 2KO. \end{array}\right.$$

Cet acide peut être regardé comme une combinaison d'acide cyanhydrique et de phénol nitrosodinitré (2) :

$$C^{16}H^5(AzO^4)^2(AzO^2)Az^2O^2 = C^{12}H^3(AzO^4)^2(AzO^2)O^2,\ 2C^2AzH.$$

Dans sa formation, l'un des 3 équivalents du cyanure est changé en carbonate et en ammoniaque, par suite d'une fixation d'eau et de 2 équivalents d'oxygène. Il en résulte que le phénol trinitré perd 2 équivalents d'oxygène et devient du phénol nitrosodinitré.

On a cru utile d'entrer dans les développements qui précèdent, afin de mettre en lumière la constitution d'un grand nombre de substances dérivées de la benzine et du phénol et dont la nature véritable est demeurée jusqu'ici fort obscure. On voit que tout s'explique assez simplement et conformément aux théories exposées dans cet ouvrage. Dans tous les cas, l'existence de ces composés est très-propre à montrer la grande diversité des dérivés phéniques et les ressources que l'on peut en attendre.

6. Au pyrocatéchol semble répondre un dérivé nitré produit jusqu'ici par d'autres voies : l'acide oxypicrique ou styphnique, $C^{12}H^3(AzO^3)^3O^4$, bibasique.

7. On n'a point cherché à reproduire les phénols avec leurs dérivés nitrés.

---

(1) Hlasiwetz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 289; 1859.

(2) C'est un amide biammoniacal tertiaire du quatrième ordre, dérivé du phénol nitrosodinitré et de l'acide formique :

$$A + 2A' + 2N - 4H.$$

§ 8.

Dérivés par oxydation.

1. On vient de voir comment plusieurs principes analogues aux phénols s'oxydent sous l'influence de l'ammoniaque, comment, par exemple, l'hématine, $C^{32}H^{14}O^{12}$, devient de l'hématéine, $C^{32}H^{12}O^{12}$; comment le pyrogallol et les autres composés du même ordre s'oxydent également sous l'influence des alcalis et de l'oxygène, dès la température ordinaire.

Le phénol lui-même, chauffé à 200 degrés en présence des alcalis, absorbe l'oxygène de l'air et produit un dérivé nouveau, $C^{12}H^{6}O^{4}$ (1), apte à jouer le rôle de matière colorante. Ce dérivé, distillé avec les alcalis, régénère, entre autres produits, le phénol.

2. La métamorphose du phénol en quinon perchloré .... $C^{12}Cl^{4}O^{4}$
et en acide anilique bichloré .... $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}$
a été signalée plus haut.

Dans les autres cas, les produits d'oxydation n'ont guère été étudiés; en général, ils n'offrent d'analogie ni avec les aldéhydes, ni avec les acides, ce qui distingue le groupe des phénols du groupe des alcools.

3. Voici quelques formules qui tendraient à rapprocher plusieurs matières colorantes ou colorables les unes des autres et des phénols eux-mêmes par des phénomènes d'oxydation.

On pourrait regarder l'hématéine comme résultant de l'union de l'acide formique avec le composé $C^{14}H^{6}O^{4}$, lequel présente la composition de l'orcine déshydrogénée, $C^{14}H^{8}O^{4} - H^{2}$ (2) :

$$C^{32}H^{12}O^{12} = 2\,(C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}H^{2}O^{4} - H^{2}O^{2});$$

---

(1) DUSART, *Répertoire de Chimie appliquée* de Barreswil, p. 208; mars 1859. La composition de ce corps est celle de l'oxyphénol.

(2) C'est aussi la formule de l'aldéhyde salicylique. *Voir* p. 460.

et l'indigo bleu pourrait résulter de l'union de l'acide cyanhydrique avec ce même composé, $C^{14}H^{6}O^{4}$:

$$C^{16}H^{5}AzO^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}AzH - H^{2}O^{2}.$$

Tous ces rapprochements, malgré leur caractère conjectural, méritent d'être notés, à cause des liens qu'ils font pressentir, soit entre les matières colorantes mêmes, soit entre ces matières et les autres principes organiques, les phénols en particulier.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE ANALYTIQUE

DU TOME PREMIER.

LIVRE PREMIER. — Synthèse des carbures d'hydrogène.

CHAPITRE PREMIER. — *Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène.*

LIVRE II. — Synthèse des alcools et des corps qui en dérivent.

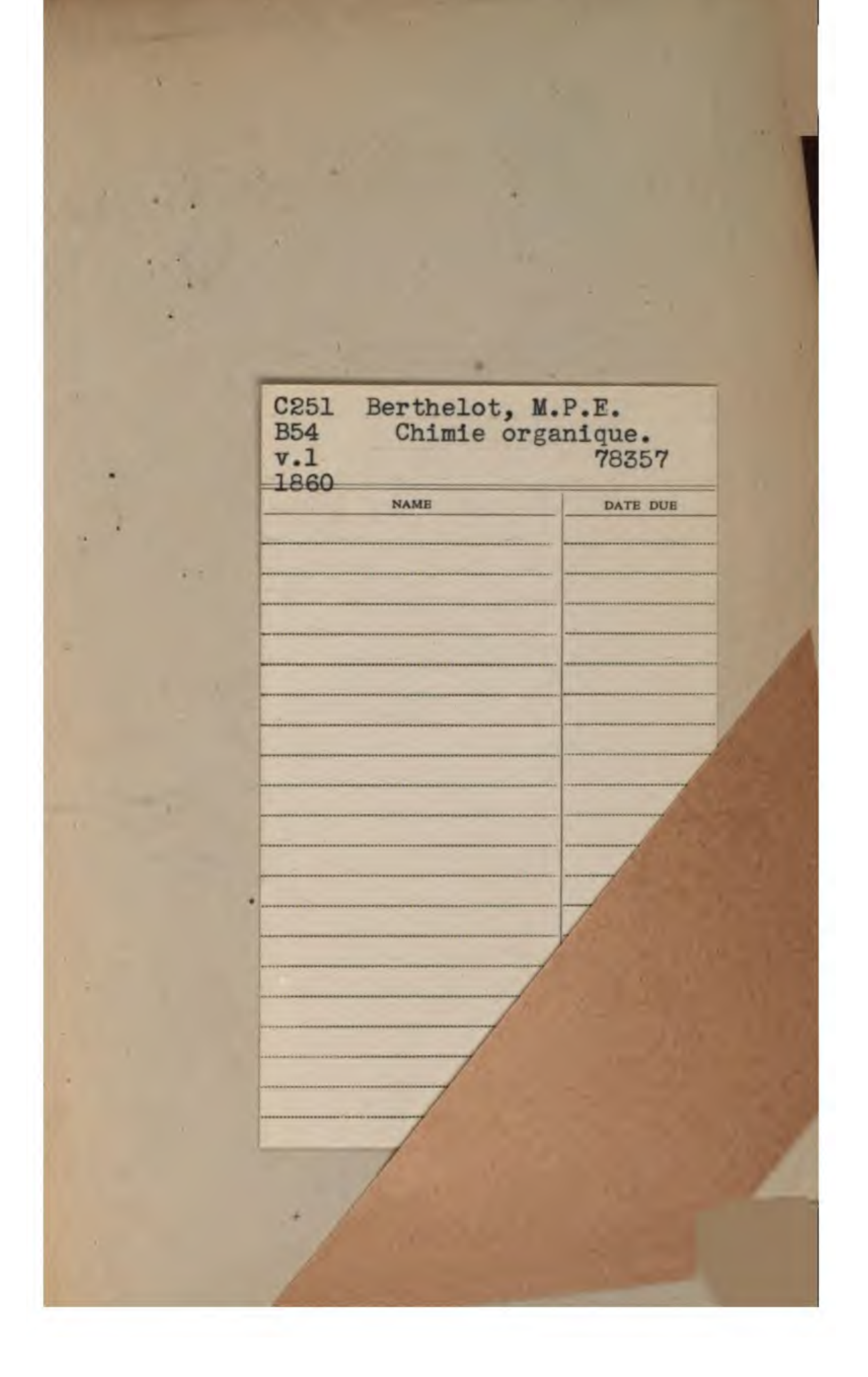
CHAPITRE PREMIER.—*Synthèse des alcools proprement dits.*

CHAPITRE II. — *Dérivés des alcools proprement dits.*

CHAPITRE III. — *Alcools polyatomiques.*

CHAPITRE IV. — [illegible]

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DU PREMIER VOLUME.


C251 Berthelot, M.P.E.
B54 Chimie organique.
v.1 78357
1860
NAME
DATE DUE

